



# Interfaces diffuses et flammes transcritiques LOX/H<sub>2</sub>

Pierre Gaillard

## ► To cite this version:

Pierre Gaillard. Interfaces diffuses et flammes transcritiques LOX/H<sub>2</sub>. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066510 . tel-01308564

**HAL Id: tel-01308564**

**<https://theses.hal.science/tel-01308564>**

Submitted on 28 Apr 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THÈSE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

**Mécanique des Fluides**

Présentée par

**Pierre GAILLARD**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Sujet de la thèse :

**Interfaces diffuses et  
flammes transcritiques LOX/H<sub>2</sub>**

soutenue le 15 décembre 2015

devant le jury composé de :

M.	Grégoire	ALLAIRE	Examineur
Mme.	Bénédicte	CUENOT	Rapporteur
M.	Nasser	DARABIHA	Rapporteur
M.	Vincent	GIOVANGIGLI	Directeur de thèse
M.	Guillaume	LEGROS	Examineur
M.	Lionel	MATUSZEWSKI	Examineur
M.	Guillaume	RIBERT	Examineur



# Remerciements

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont suivi, aidé et encouragé pendant ces trois dernières années.

Je suis reconnaissant du travail de mon directeur de thèse, Vincent Giovangigli qui m'a fait bénéficier de son expérience et qui par ses conseils précieux m'a aidé à canaliser mes efforts. J'exprime ma gratitude à Lionel Matuszewski mon encadrant à l'Onera qui a toujours été disponible et qui a eu la patience de suivre mes différentes expériences numériques. Je remercie également MM. Habiballah et Ordonneau pour la liberté qu'ils m'ont accordée pour réaliser cette grande aventure.

Je remercie mes rapporteurs Mme. Cuenot et M. Darabiha et également le reste du jury MM. Allaire, Legros, Ribert et Saucereau d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

Je remercie mes collègues, Philippe Grenard pour sa collection de mesplusbeauxs-cripts.sh, Lucien Vingert pour son expertise et sa connaissance du banc MASCOTTE et aussi de manière générale tous les membres du DEFA qui m'ont fait découvrir leurs travaux sur les statoréacteurs, les moteurs à détonation tournante etc... Je suis également reconnaissant à tous ceux qui m'ont aidé pour les formalités administratives que j'aime tant.

Enfin, je finirai par remercier mes parents et ma soeur qui m'ont supporté et par exprimer ma gratitude infinie à Aïcha sans qui les derniers mois de rédaction auraient vraiment été très durs.





# Table des matières

Introduction générale	1
<b>I Thermodynamique non idéale d'un mélange de gaz et instabilités</b>	<b>9</b>
I.1 Thermodynamique non idéale d'un mélange de gaz . . . . .	12
I.1.1 Entropie et énergie extensives . . . . .	12
I.1.2 Entropie et énergie intensives . . . . .	15
I.1.3 Thermodynamique d'un mélange de gaz parfaits . . . . .	17
I.1.4 Équation d'état cubique . . . . .	21
I.1.5 Loi cubique de Soave-Redlich-Kwong . . . . .	25
I.1.6 Thermodynamique associée à une loi cubique . . . . .	27
I.2 Stabilité et équilibre de réacteurs homogènes . . . . .	28
I.2.1 Stabilité thermodynamique d'un réacteur homogène . . . . .	29
I.2.2 Équilibres entre réacteurs homogènes . . . . .	31
I.2.3 Stabilité et équilibre liquide/vapeur de l'oxygène . . . . .	33
I.2.4 Stabilité mécanique d'un mélange homogène figé oxygène-eau .	36
I.2.5 Stabilité chimique d'un mélange homogène oxygène-eau . . .	38
I.2.6 Équilibres d'un mélange oxygène-eau . . . . .	41
I.2.7 Classification d'un mélange binaire oxygène-eau . . . . .	48
I.3 Instabilités numériques et thermodynamiques . . . . .	51
I.4 Conclusion . . . . .	54
<b>II Transport non idéal et instabilités</b>	<b>57</b>
II.1 Équations des fluides non idéaux . . . . .	58
II.1.1 Équations de conservation . . . . .	58
II.1.2 Modélisation des flux de diffusion . . . . .	59
II.1.3 Modélisation des termes sources chimiques . . . . .	62
II.2 Évaluation des coefficients de transport . . . . .	63
II.2.1 Coefficients de transport de masse . . . . .	63
II.2.2 Coefficients de transport de quantité de mouvement . . . . .	65
II.2.3 Coefficients de transport d'énergie . . . . .	69
II.2.4 Coefficients de transport croisé Soret-Dufour . . . . .	70
II.3 Mélange binaire . . . . .	71
II.3.1 Coefficients de diffusion multiespèces dans un mélange binaire	71
II.3.2 Écart aux gaz parfaits . . . . .	72
II.3.3 Lien entre stabilité thermodynamique et diffusion . . . . .	73

II.4	Couche de mélange . . . . .	73
II.4.1	Simplification des équations de transport . . . . .	74
II.4.2	Changement de variables parabolique . . . . .	75
II.4.3	Conditions aux limites . . . . .	77
II.5	Simulation numérique d'une couche de mélange binaire auto-similaire . . . . .	77
II.5.1	Couche de mélange de référence non cisailée $H_2 - N_2$ . . . . .	77
II.5.2	Couche de mélange cisailée $H_2 - O_2$ . . . . .	80
II.6	Simulation numérique d'une couche de mélange binaire bidimensionnelle . . . . .	85
II.6.1	Discretisation du problème sur une grille décalée . . . . .	85
II.6.2	Conditions aux limites . . . . .	86
II.6.3	Structure de la couche de mélange bidimensionnelle . . . . .	87
II.7	Conclusion . . . . .	89
II.8	Annexes . . . . .	91
II.8.1	Thermodynamique statistique hors équilibre . . . . .	91
II.8.2	Thermodynamique des processus irréversibles . . . . .	93
II.8.3	Couche de mélange à écoulements potentiels . . . . .	94
<b>III Méthode d'interface diffuse de type second gradient</b>		<b>99</b>
III.1	Le modèle de van der Waals : interface liquide/vapeur d'un corps pur . . . . .	100
III.1.1	L'énergie libre volumique . . . . .	101
III.1.2	Équations de transport avec second gradient . . . . .	102
III.1.3	Calcul du paramètre de capillarité $\kappa$ . . . . .	102
III.2	Généralisation aux mélanges . . . . .	104
III.2.1	Équations de conservation . . . . .	104
III.2.2	Les dérivées totales . . . . .	104
III.2.3	Production d'entropie . . . . .	105
III.2.4	Flux de diffusion avec les termes de second gradient . . . . .	106
III.3	Le cas général de l'énergie $F^1 = 1/2 \sum \kappa_{ij} \nabla \rho_i \nabla \rho_j$ . . . . .	107
III.3.1	Flux simplifiés . . . . .	107
III.3.2	Équations de bilan avec le second gradient . . . . .	107
III.4	Le cas particulier de l'énergie $F^1 = \kappa/2  \nabla \rho ^2$ . . . . .	108
III.4.1	Flux simplifiés . . . . .	109
III.4.2	Équations de bilan avec le second gradient . . . . .	109
III.5	Limite bas-Mach pour une interface plane . . . . .	110
III.6	Conclusion . . . . .	112
<b>IV Flammes étirées subcritique et supercritique</b>		<b>115</b>
IV.1	Modélisation des flammes étirées avec un modèle de second gradient . . . . .	117
IV.1.1	Équations de transport stationnaires . . . . .	117
IV.1.2	Flamme étirée stationnaire à faible nombre de Mach . . . . .	117
IV.1.3	Équations de transport finales . . . . .	119
IV.1.4	Conditions aux limites . . . . .	120
IV.1.5	Discretisation . . . . .	120
IV.1.6	Thermodynamique . . . . .	120

IV.1.7	Transport . . . . .	121
IV.2	Interfaces non-réactives entre oxygène chaud et froid . . . . .	122
IV.2.1	Conditions aux limites . . . . .	123
IV.2.2	Structure des interfaces . . . . .	123
IV.2.3	Évolution de l'épaisseur de mélange . . . . .	129
IV.3	Interfaces non-réactives entre oxygène gazeux et eau liquide . . . . .	131
IV.3.1	Conditions aux limites . . . . .	131
IV.3.2	Structure des interfaces . . . . .	132
IV.3.3	Trajectoires dans le diagramme de phase . . . . .	133
IV.4	Interfaces non-réactives entre oxygène froid et un mélange oxygène/eau	135
IV.4.1	Conditions aux limites . . . . .	135
IV.4.2	Structure étirée monophasique . . . . .	135
IV.4.3	Structure étirée avec gaz équivalent pour l'eau liquide . . . . .	138
IV.5	Flammes étirées entre oxygène froid et hydrogène froid . . . . .	141
IV.5.1	Conditions aux limites . . . . .	142
IV.5.2	Cinétique chimique . . . . .	142
IV.5.3	Structure de flamme de diffusion . . . . .	143
IV.5.4	Enthalpie spécifique au voisinage de l'instabilité mécanique . . . . .	146
IV.5.5	Influence du paramètre de capillarité . . . . .	147
IV.5.6	Influence de la condensation . . . . .	149
IV.5.7	Discretisation spatiale des interfaces . . . . .	151
IV.6	Conclusion . . . . .	153
<b>V</b>	<b>Méthode d'interface diffuse de type multifluide</b>	<b>155</b>
V.1	Modèle à six équations étendu aux fluides multiespèces . . . . .	156
V.1.1	Équations de conservation multifluides multiespèces . . . . .	156
V.1.2	Production d'entropie . . . . .	158
V.1.3	Équations de conservation . . . . .	161
V.2	Relaxation du modèle à six équations vers un modèle à quatre équations	162
V.2.1	Relaxation rapide en pression . . . . .	162
V.2.2	Relaxation rapide en température . . . . .	165
V.2.3	Relaxation en pression et température . . . . .	167
V.2.4	Le modèle à quatre équations multiespèces avec diffusion . . . . .	168
V.3	Flamme étirée multifluide . . . . .	169
V.3.1	Équations de conservation d'une flamme étirée multifluide . . . . .	169
V.3.2	Conditions aux limites . . . . .	170
V.3.3	Choix des deux fluides en présence . . . . .	171
V.3.4	Choix des thermodynamiques . . . . .	172
V.3.5	Structure de flamme étirée multifluide . . . . .	175
V.3.6	Comparaison entre modèles multifluide et monofluide . . . . .	176
V.4	Modèle multifluide et tension de surface . . . . .	178
V.4.1	Énergie volumique . . . . .	178
V.4.2	Équation de conservation multifluide à isovitesse . . . . .	179
V.4.3	Production d'entropie du mélange . . . . .	179

V.4.4	Choix de l'énergie volumique . . . . .	180
V.5	Conclusion . . . . .	181
<b>VI</b>	<b>Simulations aux grandes échelles MASCOTTE supercritique</b>	<b>185</b>
VI.1	Le banc d'essai MASCOTTTE . . . . .	187
VI.1.1	Moyens de mesure . . . . .	189
VI.1.2	Caractéristiques de la combustion transcritique . . . . .	194
VI.2	Équations et modèles des SGE multifluides supercritiques . . . . .	199
VI.2.1	Modélisation de la turbulence . . . . .	199
VI.2.2	Modélisation de la combustion turbulente . . . . .	204
VI.2.3	Modélisation de la pseudo-évaporation de l'oxygène . . . . .	208
VI.3	SGE du banc MASCOTTE en condition supercritique . . . . .	209
VI.3.1	Configuration de la simulation numérique . . . . .	209
VI.3.2	Simulation de la flamme supercritique . . . . .	212
VI.3.3	Structure du jet dense . . . . .	215
VI.3.4	Structure de la flamme . . . . .	221
VI.4	Conclusion et perspectives . . . . .	226
	<b>Conclusion générale</b>	<b>229</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>248</b>
	<b>Liste des figures</b>	<b>252</b>
	<b>Liste des symboles</b>	<b>255</b>





# Introduction générale

La propulsion des lanceurs spatiaux utilise pour combustibles principalement des propergols solides et des ergols liquides. Les moteurs à propergols solides sont capables de délivrer des poussées fortes mais sont difficilement modulables. Les moteurs à ergols liquides délivrent généralement des poussées plus faibles mais sont mieux contrôlables et ont un meilleur rendement. Ces deux technologies sont complémentaires. L'optimisation globale des performances des lanceurs spatiaux conduit à un étagement qui est le résultat d'un compromis entre la possibilité de se débarrasser de la masse inutile des réservoirs vides et la nécessité d'un système propulsif pour chaque étage, ce qui alourdit la fusée et en augmente le coût. Le choix du nombre d'étages et de leur système de propulsion est un problème d'optimisation relativement ouvert comme on a pu le constater sur les différentes architectures proposées pour la fusée Ariane 6 qui devra remplacer le lanceur européen actuel Ariane 5. Ces décisions doivent d'une part répondre à des critères économiques du fait d'une concurrence accrue sur le secteur des lancements de satellites depuis l'arrivée de la firme Space-X et des fusées chinoises Longue Marche, mais aussi à des besoins technologiques à long terme pour maintenir un savoir faire sur l'ensemble des technologies. Ce processus est d'autant plus compliqué que chaque famille se décline sur des technologies de puissances, de coûts et de rendements différents. Le premier étage doit avoir une forte poussée pour échapper à la pesanteur mais ses performances ont une faible incidence sur la charge utile. La propulsion solide est donc un bon candidat. Au contraire le dernier étage, qui assure la satellisation, doit avoir un système de propulsion qui présente de très bonnes performances car cela a un impact direct sur la charge utile du satellite. Afin d'assurer une satellisation parfaite, il est nécessaire d'avoir recours aux ergols liquides qui permettent de définir en temps réel l'instant d'arrêt du moteur.

Parmi les technologies de propulsion à ergols liquides, on distingue les ergols liquides stockables et les ergols liquides cryogéniques. Les ergols liquides stockables sont par exemple utilisés sur la fusée chinoise Longue Marche 3 ou sur le moteur Aestus qui équipe le dernier étage de la version Ariane 5 G. Ils sont naturellement à l'état liquide à température et pression ambiantes ce qui les rend facilement entreposables. Les couples d'ergols stockables utilisés sont souvent hypergoliques c'est à dire qu'ils s'enflamment dès qu'ils rentrent en contact. Ils ne nécessitent donc pas de système d'allumage et sont particulièrement appréciés dans des situations où le moteur subit de nombreux cycles d'allumage/extinction, par exemple sur un dernier étage ou un satellite pour la correction de trajectoires. Leur inconvénient majeur



est leur haute toxicité. Les ergols liquides cryogéniques sont plus difficiles à utiliser car ils nécessitent d'être refroidis à des températures inférieures à 100 K pour être stockés sous forme liquide. Ils compensent ces difficultés en fournissant un meilleur rapport impulsion fournie/masse, appelée impulsion spécifique (ISP), que les ergols stockables et sont en général moins toxiques. Le principal comburant cryogénique utilisé est l'oxygène que l'on désigne alors sous l'acronyme LOX pour Liquid Oxygen. Il est combiné en général soit à de l'hydrogène liquide (LH2), par exemple pour le moteur Vulcain d'Ariane 5 ou dans les moteurs de la navette spatiale américaine appelés couramment SSME (Space Shuttle Main Engine), soit à l'ergol stockable RP-1 qui est une forme de kérosène, par exemple dans les moteurs RD-107 de Soyouz ou le Merlin de Space-X.

En combustion, les performances des moteurs augmentent avec la pression de chambre. Cette amélioration s'accompagne également d'une augmentation des températures atteintes et donc des contraintes thermiques pour le moteur. Sur les moteurs à ergols liquides, les combustibles et comburants sont stockés séparément et à relativement basse pression et doivent donc être pressurisés avant l'injection dans la chambre. Le choix de la pression de chambre est le résultat d'un compromis entre les meilleures performances possibles, les contraintes thermiques et la complexité générale du système de turbopompes nécessaire à l'augmentation de la pression. Une turbopompe est composée d'une pompe qui entraîne les ergols froids couplée à une turbine qui prélève de l'énergie de gaz chauds. Pour les moteurs cryotechniques, on distingue ceux utilisant un générateur de gaz qui brûlent une partie des ergols pour entraîner les turbines. L'utilisation d'un générateur de gaz permet d'atteindre des pressions de chambre élevées mais complexifie le système et l'alourdit. Il est principalement utilisé sur les premiers étages. On trouve par ailleurs le cycle expandeur qui consiste à laisser le combustible se réchauffer le long de la chambre de combustion pour utiliser seulement l'augmentation du volume massique pour entraîner les turbines. On distingue également les moteurs à flux intégré, où les gaz chauds qui entraînent les turbines sont ensuite injectés dans la chambre de combustion principale des moteurs, et les moteurs à flux dérivé qui n'injectent pas ces gaz dans la chambre de combustion. L'avantage des moteurs à flux intégré réside dans le fait que tous les ergols présents dans les réservoirs sont injectés dans la chambre de combustion où le rendement est maximal, mais cela augmente la complexité et les contraintes car la pression à l'entrée du générateur de gaz est un peu plus du double de la pression qui règne dans la chambre de combustion. Au contraire, pour les moteurs à flux dérivé, les pressions dans la chambre principale et dans le générateur de gaz sont voisines, mais le rendement du générateur de gaz est plus faible pour éviter de détruire les turbines, ce qui conduit à une perte d'impulsion spécifique. Ces deux classifications permettent de dégager les quatre architectures présentées dans le tableau 1. La première est le moteur à combustion étagée à flux intégré et avec un générateur de gaz comme le moteur SSME, la seconde est le moteur à générateur de gaz mais flux dérivé comme le Vulcain, la troisième est le moteur à cycle expandeur intégré comme le Vinci et enfin le quatrième est le moteur à cycle expandeur bleed à flux dérivé utilisé par exemple sur le moteur japonais LE-5A.

TABLE 1 – Comparaison de moteurs cryotechniques existants

Nom	SSME	Vulcain	Vinci	LE-5A
cycle	générateur de gaz + intégré	générateur de gaz + dérivé	expandeur + intégré	expandeur + dérivé
rôle	étage principal	étage principal	dernier étage	dernier étage
ergols	LOX/LH2	LOX/LH2	LOX/LH2	LOX/LH2
Pression chambre (bar)	206,4	115	60,8	39,8
Poussée dans le vide (kN)	2279	1340	180	121,5
ISP dans le vide (s)	452,3	434,2	465	452
Masse (kg)	3526	2100	550	248
Puissance/Masse (kN/kg)	0,65	0,64	0,33	0,49

L'amélioration des moteurs actuels passe par deux axes principaux, une amélioration technique du moteur, notamment une diminution de sa masse, et une réduction des coûts de production et de développement qui sort du contexte de cette thèse. La chambre de combustion est l'organe central du moteur d'un point de vue fonctionnel. C'est dans la chambre que se déroulent les phénomènes les plus complexes mêlant aérodynamique turbulente, cinétique chimique, acoustique, transfert thermique et rayonnement. C'est donc également l'élément dont on maîtrise le moins le fonctionnement. Des instabilités à basse fréquence de type pogo et haute fréquence de nature acoustique peuvent s'y développer. Les contraintes thermiques en paroi sont très fortes dans une chambre de combustion. En effet, d'un côté les gaz chauds peuvent atteindre des températures supérieures à 3000 K et de l'autre des ergols froids circulent dans les canaux de refroidissement. Pour préserver le bon fonctionnement, voire même l'intégrité du système, il est nécessaire lors de la conception de la chambre de combustion de prévoir des marges de fonctionnement et des systèmes pour empêcher les instabilités de se développer. En améliorant la connaissance et la maîtrise des phénomènes, les motoristes peuvent augmenter la fiabilité et réduire la masse, le coût et le temps de production de la chambre de combustion, en limitant les marges de sécurité et les systèmes auxiliaires. Deux moyens sont mis en œuvre pour atteindre ce but, d'un côté les approches expérimentales avec la construction de bancs d'essai dédiés à l'étude de configurations simplifiées de moteurs cryotechniques et de l'autre de vastes progrès ont été réalisés dans le domaine de la simulation numérique pour fournir des outils d'analyse et de conception complémentaires avec l'approche expérimentale.

Des bancs d'essais cryotechniques sur des configurations réduites ont ainsi vu le jour, aux États-Unis, au Japon et en Europe. En France, on trouve le banc MAS-COTTE de l'ONERA [HVTV96, VHT99, VHVZ00] et en Allemagne le banc P8

du DLR [SHP<sup>+</sup>95, EZ06, KH98]. Équipés de nombreux moyens de mesure, ils fournissent de larges bases de données pour l'étude des phénomènes en jeu dans les moteurs cryotechniques. Le banc d'essai MASCOTTE de l'ONERA a été conçu pour l'étude de la combustion de l'oxygène liquide, injecté à une température voisine de 80 K, avec de l'hydrogène dans une chambre de combustion mono-injecteur coaxial. Les premières versions fonctionnaient à des pressions inférieures à 10 bar [CHS<sup>+</sup>98, CSB<sup>+</sup>01, GBC01]. De nombreuses améliorations ont été effectuées au fil des années pour élargir le domaine d'étude aux pressions supérieures à la pression critique de l'oxygène qui est de 50,4 bar [JTS<sup>+</sup>00, GVLB01, GBC03, SSRC06, CJS<sup>+</sup>06, HOG<sup>+</sup>06], au couple d'ergols LOX/CH<sub>4</sub> [SSCR05, SSRC07, CSS<sup>+</sup>07, GBH<sup>+</sup>07] ou encore aux instabilités de combustion à hautes fréquences sur une configuration à cinq injecteurs [RSDC06, RDSC08, MDSC09, MHS<sup>+</sup>13]. Les différents moyens d'acquisition optique ont mis en évidence un changement de régime de combustion lorsque la pression dépasse la pression critique de l'oxygène. En régime subcritique, le jet d'oxygène froid liquide est atomisé dans la chambre, créant un nuage de gouttelettes d'oxygène liquide qui s'évaporent puis brûlent. Ce phénomène est le résultat d'un équilibre entre les forces de tension de surface et l'entraînement du jet par le flux d'hydrogène. Aux pressions supercritiques, lorsque l'oxygène est injecté froid il possède une densité comparable à celle de l'oxygène liquide tandis que la tension de surface disparaît ce qui change fortement le régime de combustion. On parle dans ce cas d'injection transcritique. On trouve toujours un jet dense d'oxygène qui peut être observé par des techniques de visualisation en transmission [HOG<sup>+</sup>06], en tomographie par diffusion de Mie [GBV01b] ou par diffusion Raman spontanée [CSB<sup>+</sup>01], mais il n'y a plus d'atomisation du jet. Ce changement du mode de désintégration du jet dense d'oxygène change la structure de flamme. Au lieu d'avoir une flamme diffuse répartie autour du spray de gouttes, la flamme reste localisée autour du jet dense d'oxygène. L'ouverture de la flamme, mise en évidence par des mesures de chimiluminescence OH [JTS<sup>+</sup>00, CJS<sup>+</sup>06, GBV01a], est alors beaucoup plus faible.

En parallèle des mesures expérimentales, l'utilisation de la simulation numérique s'est largement répandue grâce à l'augmentation de la puissance de calcul disponible. Les codes de simulations numériques ont par ailleurs énormément profité des théories développées à partir des mesures expérimentales pour enrichir leur modélisation de la combustion. Ils permettent de plus en plus d'intervenir dans le processus de conception d'un système propulsif, le calcul numérique étant en effet plus rapide à mettre en place et nettement moins cher qu'une expérience. La fiabilité, la robustesse et la rapidité d'une simulation numérique sont les clés de son succès. Un certain nombre de configurations académiques permettant d'isoler les différents phénomènes intervenant au sein d'une chambre de combustion à haute pression ont été étudiées. Ces dernières permettent de valider les développements des modèles et des codes de simulation numérique avant de les utiliser dans un but prédictif pour la conception. Parmi les grands axes de recherche de ces dernières décennies, on trouve la combustion de goutte dans un environnement gazeux à haute pression [HSY91, DS93, YS94, DHN95, HND96, LMYH07], la compréhension des phénomènes de dif-

fusion dans les couches de mélange supercritiques [OB02] et la combustion dans des flammes planes laminaires de prémélange supercritiques [EGGW00, GMD11] et des flammes étirées de diffusion supercritiques [RZY<sup>+</sup>08, PDC<sup>+</sup>09b, GM12a]. Ces avancées permettent d'enrichir les simulations effectuées sur des géométries semi-industrielles de type MASCOTTE. Pour l'étude numérique du régime turbulent supercritique, les simulations ont commencé avec des approche RANS bidimensionnelles, puis tridimensionnelles en utilisant des approches issues du régime subcritique à savoir une injection combinée de goutte et de gaz parfait à pression supercritique [DZS<sup>+</sup>01, LDV01]. Des approches gaz réels ont été développées depuis. L'approche RANS a alors permis de valider ces modélisations sur des configurations complexes [CF06, PP09, Mat11]. Les calculs RANS ont montré des limites pour retrouver correctement les angles d'ouverture de flamme et la longueur de flamme. L'utilisation d'une méthode dédiée à la transition transcritique de l'oxygène a permis à Demoulin d'améliorer la qualité des résultats [DZM09]. Les calculs RANS sont par définition incapables de représenter les phénomènes instationnaires associés aux instabilités. L'étude des instabilités et les besoins prédictifs nécessaires à la conception des chambres de combustion orientent actuellement les différentes études vers des approches de simulation aux grandes échelles. La SGE a été utilisée pour calculer la désintégration de jets coaxiaux transcritiques non réactifs arrivant dans une zone ambiante chaude [ZY06, SSRC10] et pour la combustion dans des chambres de combustion cryotechniques [MSMO06, MSOM10, SMBC11, Rui12]. La méthode SGE a montré des résultats probants pour l'étude de jets excités acoustiquement, non-réactifs [SRLC12] et réactifs [HSDC15]. Il faudrait compléter l'étude avec une comparaison avec une simulation numérique directe pour valider l'ensemble des modèles sous mailles dans le cadre des fluides denses [SOBH07]. Cependant, l'étude DNS est encore hors de portée pour des géométries complexes. Son utilisation se limite à l'étude de couche de mélange non réactive [OB02] ou à des phénomènes localisés, souvent au niveau des injecteurs, dans des cas bidimensionnels [Yan00, RCSP11] ou sur des secteurs de chambre [Oef06]. Ces études ont permis d'étudier l'accrochage de la flamme sur l'injecteur et la naissance des instabilités de Kelvin-Helmholtz.

L'objectif de cette thèse est d'affiner la compréhension des phénomènes supercritiques et en particulier la transition transcritique de l'oxygène par une approche numérique. Pour atteindre ce but, il a été nécessaire de mettre en place des méthodes robustes dédiées au traitement des instabilités thermodynamiques et numériques rencontrées lors de la transition dense-dilué de l'oxygène. Le choix d'utiliser des méthodes d'interface diffuse de type second gradient [vdW95, AGW98, JLCD01] et de type multifluide [BN86, Abg96, SPB09] a été fait. Ces deux approches ont été évaluées et validées sur des configurations de flammes étirées. L'approche multifluide a ensuite été conservée pour réaliser une simulation aux grandes échelles avec le code CEDRE de l'ONERA.

Le premier chapitre de cette thèse traite de la représentation thermodynamique d'un mélange de fluides denses. Cette modélisation du comportement des fluides denses supercritiques est réalisée en utilisant une thermodynamique découlant d'une

loi d'état cubique [vdW73, RK49, Soa72, PR76]. L'utilisation de cette thermodynamique permet de mettre en évidence des instabilités et des équilibres dans un mélange de fluides. Les limites de stabilité et les équilibres d'un mélange binaire eau-oxygène sont étudiées en détail. Ce travail est nécessaire pour l'étude des flammes étirées de diffusion où de l'eau créée dans la flamme diffuse vers l'oxygène froid.

Le second chapitre est consacré à l'évolution d'un mélange de fluides non idéaux. Les flux de diffusion, apparaissant dans les équations de transport, sont introduits par une approche entropique de la thermodynamique hors équilibre [Kei87] et de la théorie des processus irréversibles [DGM84]. Les coefficients de transports à haute pression utilisés dans cette thèse sont également présentés en détail. L'influence d'une formulation non idéale cohérente avec l'utilisation d'une thermodynamique des fluides denses est étudiée dans le cas d'une couche de mélange binaire non réactive.

Le troisième chapitre introduit la méthode d'interface diffuse de type second gradient introduite par van der Waals pour décrire continument les interfaces liquide/vapeur [vdW95, AGW98, JLCD01]. Cette approche repose sur l'ajout d'une énergie volumique de capillarité dans l'expression de l'énergie libre interne. La théorie des processus irréversibles permet de déduire les conséquences de cette modification sur les équations de conservation. Les équations générales sont ensuite simplifiées pour l'étude d'une interface à faible nombre de Mach.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude des structures et des flammes de diffusion étirées avec une méthode d'interface diffuse de type second gradient. Cette approche permet d'étendre l'étude des flammes de diffusion étirées supercritiques [RZY<sup>+</sup>08, PDC<sup>+</sup>09a, GM12a] au régime subcritique avec un modèle unifié. L'évolution de la transition de l'interface dense-dilué et la structure de flamme sont ainsi étudiées en fonction de la pression et des paramètres du modèle de second gradient. L'apparition d'instabilités, qui conduisent à la condensation d'eau liquide, est expliquée grâce à l'étude de stabilité du mélange binaire eau-oxygène réalisée au premier chapitre. Ces instabilités rendent nécessaire l'utilisation de flux de diffusion non idéaux sous une forme utilisant directement les gradients des dérivées partielles de l'entropie.

Le cinquième chapitre étudie la méthode d'interface diffuse de type multifluide [BN86, Abg96, SPB09]. Ce modèle prometteur pour une utilisation dans le cadre d'une simulation aux grandes échelles est validé sur le cas d'une flamme étirée présenté au quatrième chapitre. La jonction avec les méthodes d'interface diffuse de type second gradient est réalisée pour la modélisation de la tension de surface nécessaire en régime subcritique.

Le sixième et dernier chapitre correspond à la simulation aux grandes échelles d'une configuration supercritique du banc d'essai cryotechnique MASCOTTE à 60 bar. La thermodynamique d'un mélange de fluides denses et le modèle multifluide implémentés dans CEDRE permettent de réaliser cette étude. Les résultats du calcul présentent un très bon accord avec les résultats expérimentaux d'ombroscopie [HOG<sup>+</sup>06] et de chimiluminescence OH [JTS<sup>+</sup>00]. La transition transcritique de l'oxygène présente dans le jet dense est étudiée en détail. Les phénomènes de déstabilisation du jet dense sont analysés et mettent en évidence des instabilités

longitudinales de type Kelvin-Helmholtz ainsi que des instabilités azimuthales dont l'origine peut être expliquée par des instabilités de type Rayleigh-Taylor.



# Thermodynamique non idéale d'un mélange de gaz et instabilités

---

De nombreuses campagnes expérimentales ont permis d'étudier l'état et le comportement de différents corps purs en fonction de la température et de la pression. Ces campagnes ont concerné les trois phases solide, liquide et gazeuse de la matière. La phase gazeuse est caractérisée par une faible densité et des particules qui interagissent très peu entre elles. La phase liquide possède quant à elle une densité élevée qui conduit à de fortes interactions entre particules. Ces interactions sont couramment modélisées par un potentiel d'interaction de Lennard-Jones qui comprend un terme répulsif à courte portée—qui traduit le fait que deux particules ne peuvent physiquement se situer en même temps à la même position—et une partie attractive à longue portée. La phase solide a elle aussi une forte densité et présente des interactions entre molécules plus fortes et plus complexes que pour la phase liquide. Cependant cet état n'apparaissant qu'à très faible température ou très haute pression pour les espèces intervenant dans la combustion dans les moteurs fusées cryotechniques, nous ne nous y intéresseront pas dans le cadre de cette thèse.

Il est commun de représenter dans un diagramme volume/température/pression l'état d'un corps pur comme schématisé sur la figure I.1. De manière générale pour un couple  $(T, P)$  la matière n'est stable que dans un seul de ces trois états. A la frontière entre ces domaines il existe des courbes où l'équilibre entre deux phases est possible et un point triple où les trois phases coexistent.

Notre travail sera concentré sur l'étude des équilibres et transitions entre les états liquide et gazeux. Pour ces équilibres, les deux phases sont séparées par une interface de quelques Angström. De part et d'autre de cette interface, on observe un saut des grandeurs thermodynamiques et en particulier une discontinuité de la densité. Par ailleurs, il existe au niveau de l'interface des forces surfaciques dont la tension de surface est un exemple. Néanmoins, lorsque la pression croît les différences de part et d'autre de l'interface ont tendance à diminuer jusqu'à une certaine pression pour laquelle il n'y a plus de discontinuité. Cette pression est appelé pression critique. On



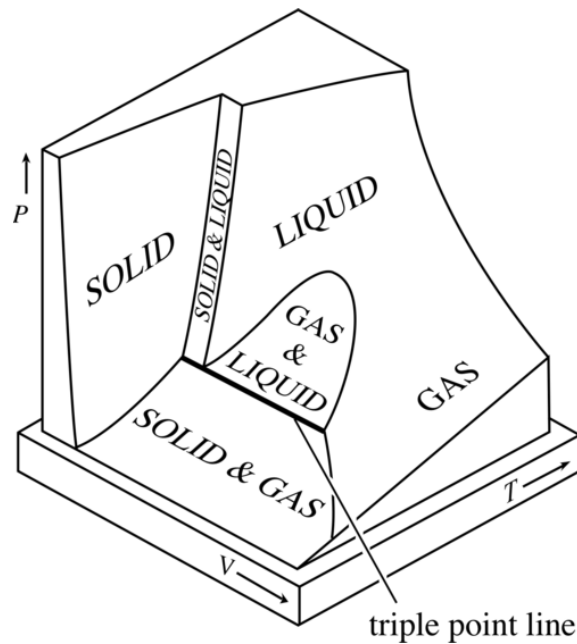


FIGURE I.1 – Représentation dans l'espace  $(V, T, P)$  du diagramme de stabilité d'un corps pur.

parlera par la suite de pression subcritique par rapport à une espèce pure lorsque la pression du fluide est inférieure à la pression critique et de façon similaire on emploiera le terme de pression supercritique dans le cas inverse.

Le National Institute of Standards and Technology (NIST) a en partie pour mission de regrouper l'ensemble des données expérimentales collectées jusqu'à ce jour et offre ainsi une vaste banque de donnée [LM05]. A partir des données du NIST on peut dresser le diagramme des phases de l'oxygène qui est l'un des principaux oxydant dans les moteurs cryotechniques. On peut ainsi représenter sur la figure I.2 les phases liquide et gazeuse ainsi que la ligne d'équilibre  $(T_{\text{sat}}, P_{\text{sat}})$  entre les deux, appelée courbe de saturation qui se termine au niveau du point critique  $(T_c, P_c)$ . Aux pressions subcritiques, la phase liquide existe pour des températures inférieures à la température de saturation et la phase gazeuse aux températures plus élevées. Quand la pression est supérieure à la pression critique de l'oxygène ( $P_{c,O_2}=50,428$  bar) le fluide est dans un état supercritique et passe de manière continue d'états denses aux basses températures à des états légers aux hautes températures. Cependant comme on peut le voir sur le diagramme I.2 coloré par la densité, il existe de fortes variations de la densité du fluide supercritique dans la zone virtuelle prolongeant la courbe de saturation. Cette ligne virtuelle est parfois désignée sous le nom de ligne de pseudo évaporation. Dans le cadre des moteurs fusées cryotechniques, il est fréquent que les ergols soient injectés froids et à des pressions supercritiques et qu'ils se réchauffent ensuite à cause de la combustion. On parlera de transition transcritique où de transition dense-dilué lorsque les ergols traversent cette zone de pseudo-évaporation. Par extension, les conditions d'injection conduisant à cette situation seront également qualifiées de transcritiques.

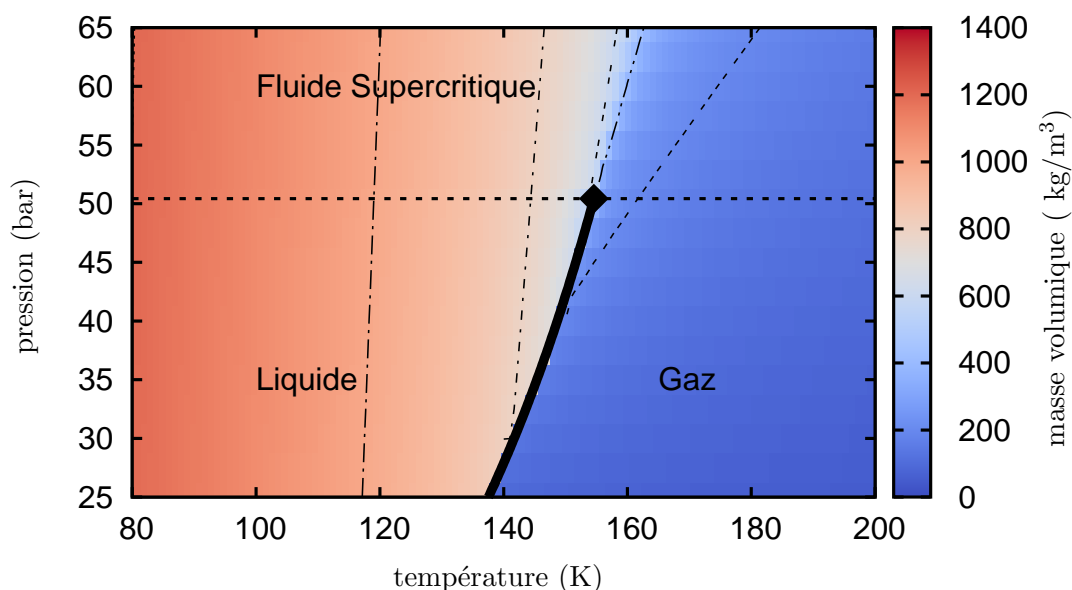


FIGURE I.2 – Diagramme des phases de l’oxygène à partir des données du NIST ( $(T_{\text{sat}}, P_{\text{sat}})$  (—),  $(T_c, P_c)$  ■,  $(T, P_c)$  (- -).

On peut distinguer deux phénomènes physiques conduisant à l’apparition d’une interface dans un mélange. Le premier est une instabilité mécanique semblable à celle existant dans le cas des fluides purs qui conduit à une interface entre un liquide et sa vapeur [DO13]. Le second phénomène, spécifique aux mélanges multiespèces, est lié au problème de solubilité entre espèces qui peut conduire à l’apparition de plusieurs phases non miscibles entre elles [JF85]. Ce processus est surtout présent dans les liquides ou les fluides très denses [RPP87]. Cela peut s’expliquer par le fait que dans un gaz, les molécules interagissent peu entre elles. C’est ce mécanisme qui conduit à la séparation de l’huile et du vinaigre dans les vinaigrettes.

On s’intéressera dans la première partie de ce chapitre à la description thermodynamique non idéale d’un mélange de fluides et à sa modélisation par des lois d’état cubique. Ces lois offrent en effet une représentation précise de la physique pour un coût de calcul raisonnable qui fait qu’elles sont couramment utilisées dans les simulations numériques.

Dans une seconde partie, on étudiera les contraintes de stabilité induites par le second principe de la thermodynamique. On verra ensuite comment la présence d’instabilités thermodynamiques entraîne une séparation de phases qui nous conduira à définir l’équilibre entre phase. Ces concepts seront alors appliqués à l’étude des équilibres et limites de stabilité d’un mélange binaire oxygène-eau. Ces résultats nous serviront lors de l’étude des flammes de diffusion hydrogène/oxygène dans lesquelles l’eau produite dans la flamme diffuse et interagit avec l’oxygène froid.

Enfin une troisième partie sera consacrée à l’évaluation des difficultés numériques liées à l’utilisation d’une thermodynamique non idéale dans des codes de simulation numérique reposant sur des méthodes de volumes finis.

## I.1 Thermodynamique non idéale d'un mélange de gaz

La thermodynamique donne une description macroscopique de la matière et de son énergie à partir de grandeurs macroscopiques sans avoir à détailler le comportement particulier des différentes particules qui la composent.

Les premières études expérimentales de la thermodynamique remontent au milieu du XVIII<sup>ème</sup> où Boyle et Mariotte ont, à quelques années d'intervalle, formulé le lien entre le volume et la pression d'un gaz. C'est cependant avec l'apparition des machines à vapeur au XIX<sup>ème</sup> siècle que la thermodynamique a pris son essor en tant que science. Sadi Carnot est le premier à théoriser le fonctionnement des machines à vapeur [Car24] en étudiant le lien entre la chaleur, la pression et le rendement des moteurs. Il posera les bases du second principe de la thermodynamique qui introduit la notion d'irréversibilité des phénomènes thermodynamiques. Ce principe est précisé plus tard par Rudolf Clausius qui introduit la notion d'entropie pour décrire les pertes observées lors de la transformation ou d'échange d'énergie entre systèmes [Cla67]. Il faut attendre l'apport de la physique statistique de Maxwell, Boltzmann et Gibbs pour théoriser le passage des états microscopiques à la description macroscopique [Bol64, Gib78]. Dans ce contexte l'entropie thermodynamique permet de quantifier la perte d'information lors du passage d'une description de la matière par un ensemble d'états microscopiques à une description par un état macroscopique et donne une mesure de la quantité de désordre d'un système. On peut noter au passage que cette définition de l'entropie n'est pas propre à la thermodynamique et on la retrouve dans d'autres domaines avec par exemple en théorie de l'information avec l'entropie de Shannon [Sha48].

Dans le cadre d'un gaz dilué, la physique statistique et la théorie cinétique des gaz permettent d'exprimer une entropie thermodynamique, une énergie interne et une équation d'état. La connaissance de ces fonctions permet ensuite de reconstruire l'ensemble de la thermodynamique du gaz parfait grâce aux relations de Gibbs. Cette thermodynamique du gaz parfait sert de référence pour la construction d'une thermodynamique d'un mélange de gaz réel à partir d'une loi d'état de pression d'un fluide dense.

### I.1.1 Entropie et énergie extensives

Pour représenter un système thermodynamique, il existe de nombreux paramètres macroscopiques. En fonction du problème étudié certains jeux de variables sont plus judicieux que d'autres. Parmi les possibilités offertes à l'étude des systèmes isolés homogènes on trouve le jeu de variables extensives  $\Xi = (\mathcal{V}, \mathcal{E}, \mathcal{M}_1, \dots, \mathcal{M}_{n^e})$  où  $\mathcal{V}$  est le volume du système,  $\mathcal{E}$  son énergie interne,  $n^e$  le nombre d'espèces différentes présentes dans le système et  $\mathcal{M}_k$  pour  $1 \leq k \leq n^e$  les masses de ces espèces. Ce choix permet, lorsqu'on fusionne des systèmes, de sommer leurs variables pour obtenir la nouvelle représentation.

Un système représenté par un état macroscopique peut correspondre à différentes

configurations microscopiques qu'on dira admissibles. On note  $\mathcal{U}(\Xi)$  le nombre de ces configuration réalisant l'état macroscopique  $\Xi$ . Au cours du temps les configurations microscopiques transitent sans cesse les uns vers les autres de façon chaotique. Cette évolution stochastique ne permet qu'une description probabiliste de l'évolution des états macroscopiques par une chaîne de Markov. On a ainsi seulement accès aux probabilités de chaque état de  $\mathcal{U}(\Xi)$  qui vérifient :

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^{\mathcal{U}(\Xi)} P_i = 1 \\ P_i \geq 0, \quad 1 \leq i \leq \mathcal{U}(\Xi). \end{cases} \quad (\text{I.1})$$

En utilisant la définition introduite par Shannon [Sha48] de l'entropie statistique en fonction des probabilités des micro-états, on trouve la forme générale de l'entropie thermodynamique statistique :

$$S_{\mathcal{U}(\Xi)}^{\text{stat}}(P_1, \dots, P_{\mathcal{U}(\Xi)}) = -k_B \sum_{k=1}^{\mathcal{U}(\Xi)} P_k \ln P_k, \quad (\text{I.2})$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

La difficulté est donc reportée sur l'évaluation des probabilités des micro-états admissibles. Si l'on supposait un instant connus non seulement le nombre de micro-états admissibles  $\mathcal{U}(\Xi)$  mais également les probabilités de transition d'un état  $i$  vers un état  $j$  pour tous les couples  $(i, j) \in \mathcal{U} \otimes \mathcal{U}$ , il serait alors possible de trouver les vecteurs propres de la matrice de Markov pour en déduire les états stationnaires. Ces données n'étant bien évidemment pas accessibles pour un système complexe, elles sont remplacées par le postulat d'équilibre macroscopique. On fait ainsi l'hypothèse qu'il existe un unique état stationnaire de cette chaîne de Markov et qu'il est tel que la probabilité de chaque état de  $\mathcal{U}(\mathcal{V}, \mathcal{E}, \mathcal{M}_1, \dots, \mathcal{M}_{n^e})$  soit identique :

$$P_i = \frac{1}{\mathcal{U}(\Xi)}, \quad i \in \mathcal{U}(\Xi), \quad (\text{I.3})$$

Avec ce postulat la formulation de l'entropie (I.2) se simplifie et l'on trouve la formulation classique de l'entropie de Boltzmann [Bol64] :

$$\mathcal{S}(\mathcal{V}, \mathcal{E}, \mathcal{M}_1, \dots, \mathcal{M}_{n^e}) = k_B \ln \mathcal{U}(\mathcal{V}, \mathcal{E}, \mathcal{M}_1, \dots, \mathcal{M}_{n^e}). \quad (\text{I.4})$$

L'hypothèse d'indiscernabilité des molécules d'un point de vue macroscopique conduit à la propriété de 1-homogénéité de l'entropie par rapport aux variables extensives

$$(\mathcal{V}, \mathcal{E}, \mathcal{M}_1, \dots, \mathcal{M}_{n^e})$$

$$\mathcal{S}(2\mathcal{V}, 2\mathcal{E}, 2\mathcal{M}_1, \dots, 2\mathcal{M}_{n^e}) = 2\mathcal{S}(\mathcal{V}, \mathcal{E}, \mathcal{M}_1, \dots, \mathcal{M}_{n^e}) \quad (\text{I.5})$$

Parmi les autres propriétés remarquables de l'entropie, on trouve la concavité qui sera détaillée dans la partie I.2 de ce chapitre et la relation de Gibbs

$$Td\mathcal{S} = d\mathcal{E} + Pd\mathcal{V} - \sum_{i=1}^{n^e} g_i d\mathcal{M}_i, \quad (\text{I.6})$$

où  $T$  est la température,  $P$  la pression et  $g_i$  le potentiel chimique de la  $i$ ème espèce. Cela implique que l'on peut définir les dérivées partielles de l'entropie en fonction de la température, de la pression et des potentiels chimiques par

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{T} \equiv \left( \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial \mathcal{E}} \right)_{\mathcal{V}, \mathcal{M}_i} \\ \frac{P}{T} \equiv \left( \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial \mathcal{V}} \right)_{\mathcal{E}, \mathcal{M}_i} \\ -\frac{g_i}{T} \equiv \left( \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial \mathcal{M}_i} \right)_{\mathcal{V}, \mathcal{E}, \mathcal{M}_{j \neq i}} \end{array} \right. . \quad (\text{I.7})$$

Le théorème d'Euler pour une fonction 1-homogène permet d'exprimer l'entropie en fonction des variables extensives et des dérivées partielles

$$T\mathcal{S} = \mathcal{E} + P\mathcal{V} - \sum_{i=1}^{n^e} g_i \mathcal{M}_i \quad (\text{I.8})$$

Il est possible de réécrire l'équation (I.6) pour exprimer  $\mathcal{E}$  comme une fonction de  $(\mathcal{V}, \mathcal{S}, \mathcal{M}_1, \dots, \mathcal{M}_{n^e})$  dont on obtient la différentielle en reformulant (I.6)

$$d\mathcal{E} = Td\mathcal{S} - Pd\mathcal{V} + \sum_{i=1}^{n^e} g_i d\mathcal{M}_i. \quad (\text{I.9})$$

L'énergie interne est donc particulièrement adaptée à la description de systèmes isochores et isentropiques. Cependant pour d'autres configurations il peut être judicieux d'utiliser d'autres formulations. L'expression de l'entropie (I.8) fait naturellement apparaître de nouvelles formes d'énergie. On peut ainsi définir l'enthalpie  $\mathcal{H}(P, \mathcal{S}, \mathcal{M}_1, \dots, \mathcal{M}_{n^e})$

$$\mathcal{H} = \mathcal{E} + P\mathcal{V}, \quad (\text{I.10})$$

dont la différentielle est

$$d\mathcal{H} = Td\mathcal{S} - \mathcal{V}dP + \sum_{i=1}^{n^e} g_i d\mathcal{M}_i. \quad (\text{I.11})$$

L'enthalpie est utilisée dans le cadre de problèmes isobares et isentropiques. On peut aussi définir l'énergie libre  $\mathcal{F}(\mathcal{V}, T, \mathcal{M}_1, \dots, \mathcal{M}_{n^e})$  pour des problèmes isochores et isothermes telle que

$$\mathcal{F} = \mathcal{E} - T\mathcal{S}, \quad (\text{I.12})$$

et dont la différentielle est

$$d\mathcal{F} = -\mathcal{S}dT - Pd\mathcal{V} + \sum_{i=1}^{n^e} g_i d\mathcal{M}_i. \quad (\text{I.13})$$

Et enfin la dernière énergie adaptée aux mélanges isobares et isothermes est l'enthalpie libre ou fonction de Gibbs  $\mathcal{G}(P, T, \mathcal{M}_1, \dots, \mathcal{M}_{n^e})$  définie par

$$\mathcal{G} = \mathcal{E} + P\mathcal{V} - T\mathcal{S}, \quad (\text{I.14})$$

et pour laquelle on trouve

$$d\mathcal{G} = -\mathcal{S}dT + \mathcal{V}dP + \sum_{i=1}^{n^e} g_i d\mathcal{M}_i. \quad (\text{I.15})$$

### I.1.2 Entropie et énergie intensives

Les définitions de l'entropie, de l'énergie extensive et des masses sont judicieuses dans le cadre des systèmes macroscopiques homogènes puisque les combinaisons de systèmes se traduisent par de simples additions ou soustractions des fonctions extensives. Dans le cas où l'on souhaite traiter de systèmes complexes non homogènes ces définitions ne sont plus adaptées et on leur préférera des définitions locales en termes de variables intensives volumiques ou massiques. On peut comprendre cette transformation comme la limite d'une division du système global en sous-systèmes dont l'énergie, le volume et la masse sont faibles ( $\delta\mathcal{V}, \delta\mathcal{E}, \delta\mathcal{M}_1, \dots, \delta\mathcal{M}_{n^e}$ ). On construit les grandeurs massiques par une renormalisation des grandeurs extensives par la masse, tandis que les grandeurs volumiques sont obtenues par une renormalisation par le volume  $\delta\mathcal{V}$ . Le passage des variables intensives aux variables extensives se fait lui par une intégration spatiale. On définit ainsi le volume massique  $v$ , l'énergie interne massique  $e$  et les fractions massiques d'espèces  $Y_i$  dans le fluide par

$$v = \frac{\delta\mathcal{V}}{\sum_{k=1}^{n^e} \delta\mathcal{M}_k}, \quad e = \frac{\delta\mathcal{E}}{\sum_{k=1}^{n^e} \delta\mathcal{M}_k}, \quad Y_i = \frac{\delta\mathcal{M}_i}{\sum_{k=1}^{n^e} \delta\mathcal{M}_k}, \quad 1 \leq i \leq n^e. \quad (\text{I.16})$$

En utilisant la propriété de 1-homogénéité de l'entropie extensive, on peut définir l'entropie massique par

$$s(v, e, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = \frac{\mathcal{S}(\delta\mathcal{V}, \delta\mathcal{E}, \delta\mathcal{M}_1, \dots, \delta\mathcal{M}_{n^e})}{\sum_{k=1}^{n^e} \delta\mathcal{M}_k} = \frac{\mathcal{S}(\mathcal{V}, \mathcal{E}, \mathcal{M}_1, \dots, \mathcal{M}_{n^e})}{\sum_{k=1}^{n^e} \mathcal{M}_k}. \quad (\text{I.17})$$

La formulation de la relation de Gibbs (I.6) peut se traduire en terme de variables massiques  $\xi = (v, e, Y_1, \dots, Y_{n^e})$  où l'on considère les  $Y_k$  comme formellement indépendants, la contrainte naturelle  $\sum_k Y_k = 1$  résultant alors des équations.

$$Tds = de + Pdv - \sum_{i=1}^{n^e} g_i dY_i. \quad (\text{I.18})$$

On peut également introduire l'enthalpie massique  $h$ , l'énergie libre massique  $f$  et l'enthalpie libre massique  $g$  qui seront utilisées par la suite

$$h = e + Pv, \quad (\text{I.19})$$

$$f = e - Ts, \quad (\text{I.20})$$

$$g = e + Pv - Ts. \quad (\text{I.21})$$

En combinant ces expressions et la relation de Gibbs (I.18) on peut déduire leur différentielle

$$de = Tds - Pdv + \sum_{k=1}^{n^e} g_k dY_k, \quad (\text{I.22})$$

$$dh = Tds + vdP + \sum_{k=1}^{n^e} g_k dY_k, \quad (\text{I.23})$$

$$df = -sdT - Pdv + \sum_{k=1}^{n^e} g_k dY_k, \quad (\text{I.24})$$

$$dg = -sdT + vdP + \sum_{k=1}^{n^e} g_k dY_k. \quad (\text{I.25})$$

Dans le jeu de variables  $(P, T, Y_1, \dots, Y_{n^e})$ , l'entropie est 1-homogène par rapport aux fractions massiques des espèces  $Y_i$ . On peut donc écrire

$$s(P, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = \sum_{k=1}^{n^e} Y_k \left( \frac{\partial s}{\partial Y_k} \right)_{T, P, Y_{j \neq k}} = \sum_{k=1}^{n^e} Y_k s_k(P, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}), \quad (\text{I.26})$$

en introduisant les entropies massiques spécifiques  $s_i$  des espèces,  $s_i = (\partial_{Y_i} s)_{T, P, Y_{j \neq i}}$ .

L'énergie libre, l'enthalpie, l'enthalpie libre et le volume massique possèdent la même propriété. On peut ainsi également introduire l'énergie massique spécifique  $e_i = (\partial_{Y_i} e)_{T, P, Y_{j \neq i}}$ , l'énergie libre massique spécifique  $f_i = (\partial_{Y_i} f)_{T, P, Y_{j \neq i}}$ , l'enthalpie massique spécifique  $h_i = (\partial_{Y_i} h)_{T, P, Y_{j \neq i}}$ , l'enthalpie libre massique spécifique  $g_i = (\partial_{Y_i} g)_{T, P, Y_{j \neq i}}$  et le volume massique spécifique  $v_i = (\partial_{Y_i} v)_{T, P, Y_{j \neq i}}$  de la  $i$ ème espèce. On pourra noter que les enthalpies massiques libres spécifiques correspondent par définition aux potentiels chimiques spécifiques introduits précédemment. Ces nouvelles fonctions permettent d'identifier les contributions des différentes espèces

dans le mélange

$$e(P, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = \sum_{k=1}^{n^e} Y_k e_k(P, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}), \quad (\text{I.27})$$

$$f(P, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = \sum_{k=1}^{n^e} Y_k f_k(P, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}), \quad (\text{I.28})$$

$$h(P, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = \sum_{k=1}^{n^e} Y_k h_k(P, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}), \quad (\text{I.29})$$

$$g(P, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = \sum_{k=1}^{n^e} Y_k g_k(P, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}), \quad (\text{I.30})$$

$$v(P, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = \sum_{k=1}^{n^e} Y_k v_k(P, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}). \quad (\text{I.31})$$

### I.1.3 Thermodynamique d'un mélange de gaz parfaits

Dans le cadre d'un gaz, la densité de particules est en générale suffisamment faible pour négliger les phénomènes d'interaction entre particules et supposer que chaque particule se comporte comme si elle était seule. Cette hypothèse est seulement vraie en dehors des instants de collision qui ont un effet d'homogénéisation du fluide. Ces propriétés permettent de développer les principes de la physique statistique pour décrire le comportement d'une population de particules. On peut ainsi déduire la loi d'état du gaz parfait

$$P^{GP}(v, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = \sum_{k=1}^{n^e} \frac{Y_k}{M_k} \frac{RT}{v}, \quad (\text{I.32})$$

où  $M_k$  est la masse molaire de l'espèce  $k$  et  $R$  la constante molaire des gaz parfaits. Les propriétés thermodynamiques associées à la modélisation de gaz parfaits sont notées dans cette thèse par  $^{GP}$ .

A l'aide de la 1-homogénéité de l'entropie vis à vis des fractions massiques on peut écrire que  $s = \sum Y_k s_k$ . On peut ensuite faire l'hypothèse dans le cadre des gaz parfaits que ces dernières peuvent être scindées entre un terme lié à l'espèce pure et un terme d'entropie de mélange. L'entropie de mélange peut être évaluée à partir d'outils de dénombrement [DRGL89] tandis que l'entropie spécifique de l'espèce pure est obtenue par intégration de ses dérivées partielles depuis un état de référence connu

$$s(P, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = \sum_{k=1}^{n^e} Y_k \left[ s_k^{\text{st}} + \int_{P^{\text{st}}}^P \left( -\frac{\partial v_k}{\partial T} \right)_{P, Y_j} dP' + \int_{T^{\text{st}}}^T \frac{c_{p,k}}{T'} dT'' \right. \\ \left. + \frac{R}{M_k} \ln \left( \frac{Y_k}{M_k} \frac{1}{\sum_{i=1}^{n^e} \frac{Y_i}{M_i}} \right) \right],$$



dans laquelle  $s_i^{\text{st}}$  est l'entropie massique spécifique de référence aux pression  $P^{\text{st}}$  et température  $T^{\text{st}}$  standards,  $c_{p,i} = T(\partial s_i / \partial T)_P$  la chaleur spécifique à pression constante de l'espèce  $i$ . Dans le cas des gaz parfaits on peut simplifier cette expression par

$$s^{GP}(P, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = \sum_{k=1}^{n^e} Y_k \left[ s_k^{\text{st}} + \int_{T^{\text{st}}}^T \frac{c_{p,k}^{GP}(T')}{T'} dT' + \frac{R}{M_k} \ln \left( \frac{Y_k}{M_k} \frac{1}{\sum_{i=1}^{n^e} \frac{Y_i}{M_i}} \frac{P^{\text{st}}}{P} \right) \right]. \quad (\text{I.33})$$

On peut retrouver l'enthalpie massique des gaz parfaits par

$$h^{GP}(P, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = \sum_{k=1}^{n^e} Y_k \left[ h_k^{\text{st}} + \int_{T^{\text{st}}}^T c_{p,k}^{GP}(T') dT' \right], \quad (\text{I.34})$$

où  $h_i^{\text{st}}$  est l'enthalpie de référence aux pression  $P^{\text{st}}$  et température  $T^{\text{st}}$  standards. Puis on peut en déduire l'enthalpie libre massique, l'énergie interne massique et l'énergie libre massique

$$g^{GP}(P, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = \sum_{k=1}^{n^e} Y_k \left[ h_k^{\text{st}} - T s_k^{\text{st}} + \int_{T^{\text{st}}}^T c_{p,k}^{GP}(T') \left( 1 - \frac{T}{T'} \right) dT' - \frac{RT}{M_k} \ln \left( \frac{Y_k}{M_k} \frac{1}{\sum_{i=1}^{n^e} \frac{Y_i}{M_i}} \frac{P^{\text{st}}}{P} \right) \right], \quad (\text{I.35})$$

$$e^{GP}(P, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = \sum_{k=1}^{n^e} Y_k \left[ h_k^{\text{st}} + \int_{T^{\text{st}}}^T c_{p,k}^{GP}(T') dT' - \frac{RT}{M_k} \right], \quad (\text{I.36})$$

$$f^{GP}(P, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = \sum_{k=1}^{n^e} Y_k \left[ h_k^{\text{st}} - T s_k^{\text{st}} + \int_{T^{\text{st}}}^T c_{p,k}^{GP}(T') \left( 1 - \frac{T}{T'} \right) dT' - \frac{RT}{M_k} \left( 1 + \ln \left( \frac{Y_k}{M_k} \frac{1}{\sum_{i=1}^{n^e} \frac{Y_i}{M_i}} \frac{P^{\text{st}}}{P} \right) \right) \right]. \quad (\text{I.37})$$

Dans le cas des gaz parfaits, il faut noter que la chaleur spécifique  $c_{p,i}^{GP}$  des espèces ne dépend ni de la pression ni des fractions massiques.

De façon à caractériser pleinement la thermodynamique des gaz parfaits, il est donc nécessaire d'avoir en plus de la loi d'état (I.32) les données de l'entropie et enthalpie de référence pour les différentes espèces ainsi que leur chaleur spécifique en fonction de la température. Dans le cadre de molécules simples, il est possible de prévoir théoriquement ces quantités. Dans le cas de molécules complexes il est courant de s'appuyer sur des données de calculs *ab-initio*. On peut en particulier représenter les chaleurs spécifiques des espèces par un polynôme de degré  $m$  qui facilite l'intégration pour obtenir l'entropie et l'enthalpie

$$c_{p,i}^{GP}(T) = \sum_{j=0}^m a_{i,j} T^j, \quad 1 \leq i \leq n^e \quad (\text{I.38})$$

$$s^{GP}(P, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = \sum_{k=1}^{n^e} Y_k \left[ s_k^{\text{st}} + a_{i,0} \ln\left(\frac{T}{T^{\text{st}}}\right) + \sum_{j=1}^m \frac{1}{j} a_{k,j} (T^j - T^{\text{st}j}) \right], \quad (\text{I.39})$$

$$h^{GP}(P, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = \sum_{k=1}^{n^e} Y_k \left[ h_k^{\text{st}} + \sum_{j=0}^m \frac{1}{j+1} a_{k,j} (T^{j+1} - T^{\text{st}j+1}) \right]. \quad (\text{I.40})$$

Les coefficients  $a_{i,j}$  peuvent être trouvés dans des bases de données, par exemple la base CHEMKIN, et sont valables pour des plages de températures données. On trouvera dans le tableau I.1 les coefficients de ces polynômes pour les espèces utilisées dans cette thèse ainsi que l'entropie et enthalpie standard au format CHEMKIN qui donne les coefficients du polynôme correspondant à la chaleur massique spécifique à pression constante puis l'enthalpie et l'entropie standards pour chaque espèce.

On peut aussi faire le même raisonnement en prenant le jeu de variables avec le volume massique  $(v, T, Y_1, \dots, Y_{n^e})$  et en introduisant les chaleurs spécifiques à volume constant des différentes espèces  $c_{v,i} = T(\partial s_i / \partial T)_v$  ainsi que les énergies standards  $e_i^{\text{st}}$ . Dans le cas des gaz parfaits la chaleur spécifique à volume constant peut s'exprimer simplement à partir de la chaleur spécifique à pression constante pour chaque espèce

$$c_{v,i}^{GP} = c_{p,i}^{GP} - \frac{R}{M_i}, \quad 1 \leq i \leq n^e \quad (\text{I.41})$$

ce qui permet de passer simplement d'une formulation à une autre. On trouve ainsi les expressions

$$s^{GP}(v, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = \sum_{k=1}^{n^e} Y_k \left( s_k^{\text{st}} + \int_{T^{\text{st}}}^T \frac{c_{v,k}^{GP}(T')}{T'} dT' + \frac{R}{M_k} \ln\left(\frac{M_k v P^{\text{st}}}{T^{\text{st}} R Y_k}\right) \right), \quad (\text{I.42})$$

$$e^{GP}(v, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = \sum_{k=1}^{n^e} Y_k \left[ e_k^{\text{st}} + \int_{T^{\text{st}}}^T c_{v,k}^{GP}(T') dT' \right], \quad (\text{I.43})$$

$$f^{GP}(v, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = \sum_{k=1}^{n^e} Y_k \left[ e_k^{\text{st}} - T s_k^{\text{st}} + \int_{T^{\text{st}}}^T c_{v,k}^{GP}(T') \left(1 - \frac{T}{T'}\right) dT' + \frac{RT}{M_k} \ln\left(\frac{Y_k R T^{\text{st}}}{M_k v P^{\text{st}}}\right) \right], \quad (\text{I.44})$$

$$h^{GP}(v, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = \sum_{k=1}^{n^e} Y_k \left[ e_k^{\text{st}} + \int_{T^{\text{st}}}^T c_{v,k}^{GP}(T') dT' + \frac{RT}{M_k} \right], \quad (\text{I.45})$$

$$g^{GP}(v, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = \sum_{k=1}^{n^e} Y_k \left[ e_k^{\text{st}} - T s_k^{\text{st}} + \int_{T^{\text{st}}}^T c_{v,k}^{GP}(T') \left(1 - \frac{T}{T'}\right) dT' + \frac{RT}{M_k} \left(1 + \ln\left(\frac{Y_k R T^{\text{st}}}{M_k v P^{\text{st}}}\right)\right) \right]. \quad (\text{I.46})$$

TABLE I.1 – Données CHEMKIN des espèces utilisées dans cette thèse avec l'utilisation de deux polynômes pour deux plages de températures.

H2	250000H	2	0	0	OG	70.000	6000.000	1000.00	0	1
0.29441277E+01	0.82225806E-03	-0.14636928E-06	0.15578578E-10	-0.70646097E-15					2	
-0.82893226E+03	-0.11100212E+01	0.19994282E+01	0.98966637E-02	-0.22426242E-04					3	
0.21130906E-07	-0.69658669E-11	-0.88061095E+03	0.21841106E+01						4	
O2	250000O	2	0	0	OG	70.000	6000.000	1000.00	0	1
0.37304701E+01	0.55676126E-03	-0.94507372E-07	0.11696601E-10	-0.70464201E-15					2	
-0.12465482E+04	0.30166109E+01	0.35446794E+01	-0.90498089E-03	0.37803802E-05					3	
-0.26096891E-08	0.39332641E-12	-0.10449753E+04	0.45995937E+01						4	
H	250000H	1	0	0	OG	70.000	6000.000	1000.00	0	1
0.24999784E+01	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00					2	
0.25474115E+05	-0.44643336E+00	0.24999784E+01	0.00000000E+00	0.00000000E+00					3	
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.25474115E+05	-0.44643336E+00						4	
O	250000O	1	0	0	OG	70.000	6000.000	1000.00	0	1
0.25474489E+01	-0.33369765E-04	-0.11698877E-08	0.43545178E-11	-0.43813432E-15					2	
0.29224462E+05	0.49006374E+01	0.30045311E+01	-0.18818489E-02	0.27675685E-05					3	
-0.18160135E-08	0.44258842E-12	0.29135193E+05	0.27033684E+01						4	
OH	250000H	10	1	0	OG	70.000	6000.000	1000.00	0	1
0.27725977E+01	0.11988238E-02	-0.33621038E-06	0.50050490E-10	-0.29545575E-14					2	
0.37264159E+04	0.62267602E+01	0.42533484E+01	-0.43709409E-02	0.96246871E-05					3	
-0.90854532E-08	0.32606656E-11	0.33414002E+04	-0.11833244E+01						4	
HO2	250000H	10	2	0	OG	70.000	6000.000	1000.00	0	1
0.41350853E+01	0.19250042E-02	-0.36513676E-06	0.22910701E-10	-0.48943332E-16					2	
0.21815917E+02	0.31838390E+01	0.40915895E+01	-0.24207900E-02	0.13374665E-04					3	
-0.14245327E-07	0.49176771E-11	0.24178911E+03	0.44868381E+01						4	
H2O	250000H	20	1	0	OG	70.000	6000.000	1000.00	0	1
0.26326830E+01	0.30536520E-02	-0.81798853E-06	0.10378148E-09	-0.49348406E-14					2	
-0.29872878E+05	0.71228447E+01	0.37811632E+01	0.11185559E-02	-0.12445915E-05					3	
0.21683550E-08	-0.85628949E-12	-0.30257482E+05	0.86246992E+00						4	
H2O2	250000H	20	2	0	OG	70.000	6000.000	1000.00	0	1
0.46732856E+01	0.39017144E-02	-0.12242198E-05	0.18369372E-09	-0.10424011E-13					2	
-0.18045197E+05	0.11019713E+00	0.33648541E+01	0.72209710E-02	-0.50994689E-05					3	
0.32101480E-08	-0.11724543E-11	-0.17628851E+05	0.70485790E+01						4	

### I.1.4 Équation d'état cubique

Pour les liquides et certains états gazeux denses, il n'est plus possible de négliger les effets intermoléculaires. On voit ainsi apparaître deux types d'interactions avec une première de longue portée liée aux forces attractives entre molécules et une seconde de courte portée matérialisant le fait que, les molécules ayant un certain encombrement, la présence d'une particule diminue le volume accessible pour les autres. Des modèles précis ont été présentés pour décrire cette physique comme par exemple celui de Benedict, Webb et Rubin [BWR42]. Cependant ce modèle est peu utilisé dans les codes de calcul de mécanique des fluides. En effet, les simulations numériques ont besoin de faire de nombreux aller retour entre le jeu de variables conservatives  $(v, e, Y_1, \dots, Y_{n^e})$  dans lequel s'exprime naturellement les équations de transport et le jeu de variables naturelles  $(P, T, Y_1, \dots, Y_{n^e})$  qui permet l'évaluation des coefficients de transport. Le coût de ces opérations est directement lié à la complexité du modèle, et un arbitrage entre précision et coûts de calcul conduit donc à utiliser des modèles plus simples avec des équations d'état cubiques. Ces modèles ont été introduits par Van der Waals [vdW73], puis améliorés successivement par Redlich et Kwong [RK49], Soave [Soa72] et en parallèle par Peng et Robinson [PR76]. Ils sont capables de tenir compte des forces attractives et répulsives de la matière avec un nombre limité de paramètres. Ces modèles permettent de dériver de manière analytique les différentes grandeurs thermodynamiques. La densité est ainsi retrouvée par la résolution d'un polynôme de degré trois lorsque la pression est donnée, d'où leur nom d'équation d'état cubique.

#### Équation cubique d'un corps pur

On peut écrire une loi d'état de pression cubique d'un corps pur sous la forme

$$P^{Cub}(v, T) = \frac{RT}{M(v - b)} - \frac{a(T)}{v^2 + ubv + wb^2} \quad (\text{I.47})$$

où  $T$  est la température,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $M$  la masse molaire du corps pur,  $a$  la pression de cohésion,  $b$  le covolume et les paramètres  $u$  et  $w$  permettent de moduler la forme du potentiel attractif entre molécules.

L'interaction de longue portée est prise en compte via la pression de cohésion qui traduit la modulation de pression induite par les forces attractives et doivent vérifier les propriétés [Mat11] :

$$a(v, T) \geq 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial a}{\partial T}(v, T) \leq 0. \quad (\text{I.48})$$

L'interaction de courte portée est modélisée par le covolume qui peut être assimilé au volume qu'occuperait un kilogramme de molécules du gaz. Il est naturel de le supposer indépendant de la température et toujours positif [Mat11].

$$b \geq 0. \quad (\text{I.49})$$

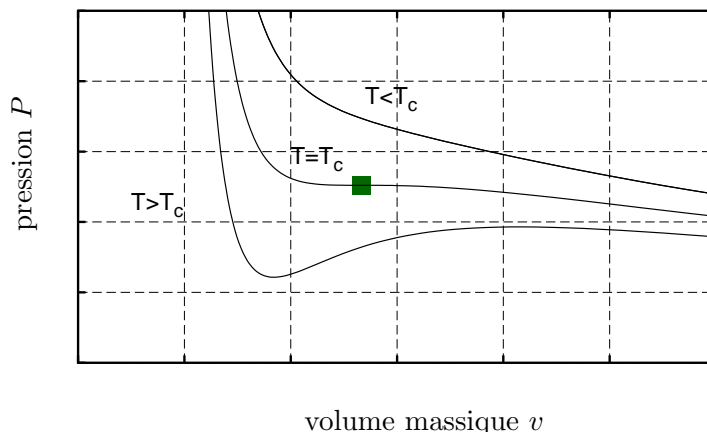


FIGURE I.3 – Exemples de fonctions  $v \mapsto P(v, T)$  obtenues avec une équation cubique pour des températures  $T < T_c$ ,  $T = T_c$  et  $T > T_c$ .

La figure I.3 représente les pressions obtenues en fonction de  $v$  pour trois températures différentes. En particulier il existe une température critique qu'on notera  $T_c$  telle que pour des températures supérieures à  $T_c$  la courbe  $v \mapsto P(v, T)$  soit strictement décroissante et pour des températures inférieures il existe une zone croissante.

Le point critique  $(v_c, T_c)$ , représenté par un carré sur la figure I.3, est l'unique solution du système

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial P^{Cub}}{\partial v} \right)_T = 0, \\ \left( \frac{\partial^2 P^{Cub}}{\partial v^2} \right)_T = 0. \end{cases} \quad (\text{I.50})$$

On peut calibrer la pression de cohésion massique et le covolume massique de sorte à imposer exactement la température  $T_{c,i}$  et la pression critique  $P_{c,i}$  des espèces pures, on a alors

$$a(T_c) = K_a(u, w) \frac{R^2 T_c^2}{M^2 P_c}, \quad (\text{I.51})$$

$$b = K_b(u, w) \frac{R T_c}{M P_c}, \quad (\text{I.52})$$

où  $K_a$  et  $K_b$  sont deux constantes qui dépendent uniquement du choix de  $u$  et  $w$  dans l'équation d'état cubique. La dépendance en température du coefficient de pression de cohésion massique est déterminée de manière empirique en s'appuyant sur des bases de données expérimentales des hydrocarbures les plus courants [RK49, Wil64, Soa72].

Pour certaines espèces chimiquement instables, la pression critique et la température critique n'existent pas. En effet, aux basses températures, les molécules se recombinent et disparaissent. Pour obtenir les pressions de cohésion et les covolumes de ces espèces il faut donc trouver un autre critère de calibration. On peut

ainsi relier les grandeurs macroscopiques de volume massique, température et pression critiques aux phénomènes macroscopiques d'interactions inter-moléculaires. Des corrélations ont ainsi été mises en évidence entre les grandeurs critiques et le potentiel de Lennard-Jones intermoléculaire  $V$  qui s'écrit

$$V(r) = 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right), \quad (\text{I.53})$$

caractérisé par le diamètre de collision  $\sigma$ , la profondeur  $\epsilon$  de son puits de potentiel et  $r$  la distance entre les molécules. Le diamètre de collision est relié au diamètre moléculaire de l'espèce. On trouve dans les travaux de Cañas [CMGAOA05] des relations pour le volume massique critique

$$v_c = (3, 29 \pm 0, 07) \frac{\mathcal{N}_A \sigma^3}{M}, \quad (\text{I.54})$$

avec  $\mathcal{N}_A$  la constante d'Avogadro, et pour la température critique

$$T_c = (1, 316 \pm 0, 006) \frac{\epsilon}{k_B}. \quad (\text{I.55})$$

En combinant ces résultats aux expressions des pressions de cohésion (I.51) et des covolumes (I.52), on peut donner une évaluation des pressions de cohésion et des covolumes en fonction du diamètre de collision  $\sigma$  et de la profondeur du puits de potentiel de Lennard-Jones  $\epsilon$

$$a(T_c) = (4, 33 \pm 0, 09) \frac{\mathcal{N}_A \sigma^3 R}{\tilde{\theta}_{c,b}} \frac{\epsilon}{k_B} \frac{(\tilde{\theta}_{c,b}^2 + u\tilde{\theta}_{c,b} + w)^2}{(\tilde{\theta}_{c,b} - 1)^2 (2\tilde{\theta}_{c,b} + u)}, \quad (\text{I.56})$$

$$b = (3, 29 \pm 0, 07) \frac{\mathcal{N}_A \sigma^3}{\tilde{\theta}_{c,b}}, \quad (\text{I.57})$$

où  $\tilde{\theta}_{c,b}(u, w)$  est le volume molaire critique adimensionné qui est une constante ne dépendant que du choix des  $u$  et  $w$  dans l'équation cubique.

### Équation cubique d'un mélange

Pour un mélange de corps pur, l'équation d'état cubique peut s'écrire sous la forme

$$P^{Cub}(v, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = \sum_{k=1}^{n^e} \frac{Y_k}{M_k} \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v^2 + ubv + wb^2} \quad (\text{I.58})$$

où  $T$  est la température,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $Y_i$  la fraction massique de l'espèce  $i$ ,  $M_i$  la masse molaire de l'espèce  $i$ ,  $a$  la pression de cohésion du mélange,  $b$  le covolume du mélange et les paramètres  $u$  et  $w$  permettent de moduler la forme du potentiel attractif entre molécules comme pour les espèces pures.

On a vu précédemment qu'une des caractéristiques de la loi d'état des gaz parfait était que les différentes espèces se comportaient indépendamment du reste du

mélange. Dans le cas d'une loi d'état cubique ce n'est plus le cas car les paramètres  $a$  et  $b$  tiennent compte de cette dépendance vis à vis de la composition du mélange. Ils sont généralement exprimés comme des moyennes pondérées des coefficients des espèces pures en suivant une loi de mélange de van der Waals

$$a(T) = \sum_{i=1}^{n^e} \sum_{j=1}^{n^e} Y_i Y_j a_{ij}(T), \quad (\text{I.59})$$

$$b = \sum_{i=1}^{n^e} Y_i b_i, \quad (\text{I.60})$$

avec les pressions de cohésion binaires définies suivant

$$a_{ij}(T) = \sqrt{a_{ii}(T)a_{jj}(T)} \quad (\text{I.61})$$

où  $a_{ii}(T)$  et  $b_i$  représentent les paramètres des espèces pures.

Les conditions (I.48) et (I.49) se généralisent directement aux mélanges

$$a(v, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) \geq 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial a}{\partial T}(v, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) \leq 0, \quad (\text{I.62})$$

$$b(Y_1, \dots, Y_{n^e}) \geq 0.$$

Les paramètres  $u$  et  $w$  sont en fait soumis à quelques restrictions [Mat11] qui conduisent à ne considérer que les couples de paramètres  $(u, w)$  tels que :

$$\begin{cases} u + 2 & \geq 0, \\ u + w + 1 & > 0. \end{cases}$$

Parmi les principales variantes des modèles d'équations cubiques introduits par van der Waals [vdW73] on trouve celle de Soave-Redlich-Kwong [RK49, Soa72]

$$P^{SRK}(v, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = \sum_{k=1}^{n^e} \frac{Y_k}{M_k} \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)}. \quad (\text{I.63})$$

qui correspond donc à une loi cubique où les paramètres de forme sont donnés par

$$\begin{cases} u & = & 1, \\ w & = & 0, \end{cases} \quad (\text{I.64})$$

et celles de Peng et Robinson [PR76]

$$P^{PG}((v, T, Y_1, \dots, Y_{n^e})) = \sum_{k=1}^{n^e} \frac{Y_k}{M_k} \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2bv - b^2}, \quad (\text{I.65})$$

qui correspond donc à une loi cubique où les paramètres de forme sont donnés par

$$\begin{cases} u & = & 2, \\ w & = & -1. \end{cases} \quad (\text{I.66})$$

Les comparaisons de ces deux familles montrent que les modèles de Peng et Robinson sont plus précis pour les températures voisines de la température de pseudo-évaporation mais ont tendance à s'éloigner des valeurs expérimentales aux basses températures. Ils sont donc particulièrement utilisés dans les systèmes où l'injection des réactifs a lieu au voisinage de ces températures. Lorsque l'injection s'effectue à des températures plus faibles on leur préférera les modèles de Soave-Redlich-Kwong qui reproduisent un peu moins fidèlement les non-linéarités dans la zone transcritique mais permettent de retrouver des densités plus fiables aux basses températures et donc d'observer les bonnes vitesses d'injection. Dans cette thèse les points de fonctionnement visés relevant principalement de la seconde catégorie on a opté pour une équation d'état cubique de Soave-Redlich-Kwong.

### I.1.5 Loi cubique de Soave-Redlich-Kwong

La loi d'état cubique de Soave-Redlich-Kwong (SRK)

$$P^{SRK}(v, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = \sum_{k=1}^{n^e} \frac{Y_k}{M_k} \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)}. \quad (\text{I.67})$$

conduit à des valeurs numériques des différentes constantes utilisées de

$$\begin{cases} \tilde{\theta}_{c,b}^{SRK} & \simeq 3,8473221, \\ K_a^{SRK} & \simeq 0,42748, \\ K_b^{SRK} & \simeq 0,08664. \end{cases} \quad (\text{I.68})$$

Les covolumes et les pressions de cohésion des corps purs suivant une loi SRK sont donc obtenus en insérant ces constantes dans les expressions (I.56) et (I.57) de sorte que

$$a(T_c) = (5,55 \pm 0,12) \mathcal{N}_A \sigma^3 R \frac{\epsilon}{k_B}, \quad (\text{I.69})$$

$$b = (0,855 \pm 0,0018) \mathcal{N}_A \sigma^3, \quad (\text{I.70})$$

Le covolume et la pression de cohésion d'un mélange sont ensuite obtenus à partir des grandeurs des corps purs en employant les lois (I.59), (I.60) et (I.61). Pour les espèces stables chimiquement on utilise des grandeurs des potentiels de Lennard-Jones qui permettent de retrouver exactement les pressions critiques et les températures critiques.

La dépendance initiale en température proposée pour les espèces pures par Redlich et Kwong [RK49] était de la forme

$$a_{ii}(T) = a_{ii}(T_{c,i}) \sqrt{\frac{T_{c,i}}{T}} \quad (\text{I.71})$$



TABLE I.2 – Données thermodynamiques utilisées pour les différentes espèces.

Espèces	$\frac{\epsilon_{ii}}{k_B}$ (K)	$\sigma_i$ (Å)	$T_c$ (K)	$P_c$ (bar)	$f_{a,i}$
H <sub>2</sub>	25,186	3,294	33,145	12,964	-0,219
H <sub>2</sub> O	491,71	3,458	647,096	220,64	0,3443
O <sub>2</sub>	117,46	3,4996	154,581	50,430	0,0222
H	145,0	2,05	-	-	0,000
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	107,4	3,458	-	-	0,000
HO <sub>2</sub>	107,4	3,458	-	-	0,000
O	80,0	2,75	-	-	0,000
OH	80,0	2,75	-	-	0,000

Soave a affiné cette loi en proposant d'utiliser la forme

$$a_{ii}(T) = a_{ii}(T_{c,i}) \left( 1 + S_i \left( 1 - \sqrt{T/T_{c,i}} \right) \right)^2 \quad (\text{I.72})$$

où  $S_i > 0$  est choisi de manière à retrouver la valeur de la pression de saturation de l'espèce pure pour  $\sqrt{T/T_{c,i}} = 0,7$ . Ce critère est lié au facteur acentrique  $f_{a,i}$  en suivant la loi

$$S_i = 0,480 + 1,574f_{a,i} - 0,175f_{a,i}^2. \quad (\text{I.73})$$

On peut vérifier que la dérivée par rapport à la température de la pression de cohésion massique est bien négative pour des températures inférieures à  $\left(\frac{1+S_i}{S_i}\right)^2 T_{c,i}$ .

$$\left(\frac{\partial a_{ii}}{\partial T}\right) = -\frac{S_i}{T_{c,i}} \left( (1 + S_i) \sqrt{T_{c,i}/T} - S_i \right) \leq 0, \quad (\text{I.74})$$

et en anticipant sur le critère de stabilité thermodynamique que la dérivée seconde est elle positive

$$\left(\frac{\partial^2 a_{ii}}{\partial T^2}\right) = \frac{S_i}{TT_{c,i}} \frac{1 + S_i}{2} \sqrt{\frac{T_{c,i}}{T}} \geq 0. \quad (\text{I.75})$$

Pour avoir une solution valide aux températures supérieures à  $\left(\frac{1+S_i}{S_i}\right)^2 T_{c,i}$ , une solution consiste à prendre une valeur nulle de  $a_{ii}(T)$  pour ces températures

$$\begin{cases} a_{ii}(T) = a_{ii}(T_{c,i}) \left( 1 + S_i \left( 1 - \sqrt{T/T_{c,i}} \right) \right)^2, & \text{si } T \leq \left(\frac{1+S_i}{S_i}\right)^2 T_{c,i} \\ a_{ii}(T) = 0, & \text{si } T > \left(\frac{1+S_i}{S_i}\right)^2 T_{c,i} \end{cases} \quad (\text{I.76})$$

Cette formulation introduit des sauts des dérivées par rapport à la température qui introduisent des instabilités numériques [GMD11]. Dans le cadre de cette thèse la méthode choisie permet une transition lisse  $\mathcal{C}^2$  entre les deux plages de températures.

$$\begin{cases} a_{ii}(T) = a_{ii}(T_{c,i}) \left( 1 + S_i \left( 1 - \sqrt{T/T_{c,i}} \right) \right)^2, & \text{si } T \leq T_{c,i} \\ a_{ii}(T) = a_{ii}(T_{c,i}) \left( 1 + \tanh \left( S_i \left( 1 - \sqrt{T/T_{c,i}} \right) \right) \right)^2, & \text{si } T > T_{c,i} \end{cases} \quad (\text{I.77})$$

### I.1.6 Thermodynamique associée à une loi cubique

Il est possible de construire une thermodynamique associée à une loi d'état cubique à partir de la thermodynamique des gaz parfaits et de la loi d'état de pression.

Le jeu de variables le plus simple pour effectuer cette construction de la thermodynamique de gaz réels est  $(v, T, Y_1, \dots, Y_{n^e})$  dans lequel s'exprime immédiatement la loi d'état cubique. L'énergie thermodynamique naturellement associée à ce jeu de variable est l'énergie libre dont la dérivée partielle par rapport au volume massique est égale à la pression :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{T, Y_i} = -P(v, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}). \quad (\text{I.78})$$

On suppose de plus que la thermodynamique des gaz parfaits devient exacte dans la limite des grands volumes massiques et que par conséquent toute grandeur thermodynamique doit asymptotiquement être égale à celle des gaz parfaits quand le volume massique tend vers l'infini.

$$f(+\infty, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = f^{GP}(+\infty, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}). \quad (\text{I.79})$$

La connaissance de la thermodynamique dans la limite des grands volumes massiques et l'intégration de l'équation (I.78) permet de retrouver l'expression de l'énergie libre massique sur l'ensemble de domaine de définition  $\Omega^{Cub}$ . Pour réaliser cette intégration on scinde le terme de pression entre une pression gaz parfait et un écart à la pression de gaz parfait. L'intégration de la pression des gaz parfaits permet de retrouver l'énergie libre massique de gaz parfait associée, la difficulté réside alors dans l'intégration de l'écart de pression

$$\begin{aligned} f(v, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) &= f(+\infty, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) + \int_v^{+\infty} \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{T, Y_i} dv \\ &= f^{GP}(+\infty, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) + \int_v^{+\infty} \left(\frac{\partial f^{GP}}{\partial v}\right)_{T, Y_i} dv \\ &\quad + \int_v^{+\infty} (P(v, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) - P^{GP}(v, T, Y_1, \dots, Y_{n^e})) dv \\ &= f^{GP}(v, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) \\ &\quad + \int_v^{+\infty} [P(v, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) - P^{GP}(v, T, Y_1, \dots, Y_{n^e})] dv. \end{aligned}$$

Après intégration de l'écart des pressions et en utilisant l'énergie libre massique des gaz parfaits définie par son expression (I.44) on peut exprimer l'énergie libre par

$$f(v, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) = f^{GP}(v, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) + \sum_{k=1}^{n^e} \frac{Y_k}{M_k} RT \ln \left( \frac{v}{v-b} \right) + \frac{a}{b} I(v, b, u, w), \quad (\text{I.80})$$

où  $I$  désigne l'intégrale suivante

$$I(v, b, u, w) = \int_{\frac{v}{b}}^{+\infty} \frac{-1}{z^2 + uz + w} dz. \quad (\text{I.81})$$

On peut ensuite déduire grâce aux relations de Gibbs l'expression de l'entropie massique et de l'énergie massique des gaz suivant une loi de pression cubique.

$$s = s^{GP} - \sum_{k=1}^{n^e} \frac{Y_k}{M_k} R \ln \left( \frac{v}{v-b} \right) - \frac{1}{b} \frac{\partial a}{\partial T}(T) I(v, b, u, w), \quad (\text{I.82})$$

$$e = e^{GP} + \frac{1}{b} \left( a(T) - T \left( \frac{\partial a}{\partial T} \right)(T) \right) I(v, b, u, w). \quad (\text{I.83})$$

Pour un fluide suivant une loi d'état cubique de Soave-Redlich-Kwong, l'intégrale de déviation est donnée par

$$I(v, b, u, 0) = -\frac{1}{u} \ln \left( 1 + \frac{ub}{v} \right). \quad (\text{I.84})$$

## I.2 Stabilité et équilibre de réacteurs homogènes

De nombreuses campagnes expérimentales ont été menées pour construire les diagrammes de stabilité des corps purs. Elles consistent à déterminer, pour un jeu de paramètres macroscopiques donné, l'état dans lequel la matière est la plus stable. Cela a conduit les différentes équipes de scientifiques à s'intéresser aux frontières entre ces domaines et donc aux équilibres entre phases. On connaît ainsi la plupart des courbes de saturation et les points critiques pour les espèces intervenant dans la combustion.

Les mélanges multiespèces possèdent de nouveaux degrés de liberté comparés aux corps purs. Cette nouvelle complexité augmente la variété des configurations possibles de stabilité et d'équilibre des mélanges. Dans cette thèse, on s'intéresse tout particulièrement aux comportements des mélanges aux pressions supercritiques ce qui complique l'étude expérimentale. On peut en effet observer des instabilités dans des mélanges à des pressions beaucoup plus élevées que les pressions critiques des différents constituants. Dans le cadre de la combustion, les principales instabilités peuvent arriver quand les fluides sont froids. En particulier lors de la phase d'allumage lorsque le combustible et le comburant froids rentrent en contact. Pour de tels mélanges, la sécurité devient une limitation à l'expérience puisqu'on considère des mélanges pouvant s'enflammer et même détonner. Il existe de nombreux jeux de données expérimentales, par exemple sur des mélanges  $\text{N}_2 - \text{H}_2$  [Eub57, SC78] ou des mélanges entre l'eau et une autre espèce [JF85], mais ils ne permettent pas d'explorer tous les degrés de liberté des mélanges. Il est cependant possible d'utiliser les thermodynamiques adaptées aux gaz denses pour compléter ces études en explorant les régions inaccessibles à l'expérience [RPP87].

On cherche dans cette section à décrire précisément le comportement d'un mélange binaire oxygène-eau avec une loi d'état cubique de type Soave-Redlich-Kwong. Cette information sera nécessaire dans notre étude des flammes de diffusion hydrogène/ oxygène où l'eau créée dans la flamme diffuse vers l'oxygène froid. Pour cela nous allons commencer par déterminer les critères de stabilité et d'équilibre des mélanges. Ensuite, ces critères seront utilisés pour décrire le comportement de l'oxygène pur avant d'étudier le mélange oxygène-eau.

### I.2.1 Stabilité thermodynamique d'un réacteur homogène

Le second principe de la thermodynamique introduit une notion d'irréversibilité, un système évoluant toujours dans la direction qui augmentera son entropie globale. Cela conduit à la définition de la stabilité d'un système fermé. En effet un système ne sera stable que s'il maximise son entropie en conservant son énergie et les différents atomes qui le composent.

Un critère de stabilité locale doit garantir que l'entropie est concave sur un voisinage du point étudié. Cela assure une stabilité face aux perturbations de faible amplitude. Giovangigli et Matuszewski [GM12b] ont explicité ce critère de stabilité thermodynamique local pour plusieurs jeux de variables macroscopiques. Dans le jeu de variables naturellement associé à l'entropie d'un mélange isochore  $\xi = (v, e, Y_1, \dots, Y_{n^e})$ , dont on notera les dérivées partielles  $\partial$ , le critère de stabilité locale se traduit par le caractère semi-défini négatif de la hessienne de l'entropie dont le noyau est réduit à la droite  $\mathbb{R}\xi$  pour vérifier le critère de 1-homogénéité :

$$\partial_{\xi\xi}^2 s(v, e, Y_1, \dots, Y_{n^e}) \leq 0, \quad N(\partial_{\xi\xi}^2 s) = \mathbb{R}\xi. \quad (\text{I.85})$$

Dans le jeu de variables  $\tilde{\xi} = (v, T, Y_1, \dots, Y_{n^e})$ , dont on notera les dérivées partielles  $\tilde{\partial}$ , le critère (I.85) est équivalent à :

$$\tilde{\partial}_T e > 0 \text{ et } \mathbf{\Lambda} \text{ est définie positive,} \quad (\text{I.86})$$

où  $\mathbf{\Lambda}$  est définie par  $\Lambda_{kl} = \tilde{\partial}_{Y_k} g_l / RT = \tilde{\partial}_{Y_l} g_k / RT$ . La matrice  $\mathbf{\Lambda}$  vérifie les propriétés suivantes

$$\mathbf{\Lambda} Y = -\frac{v}{RT} (\tilde{\partial}_v g_1, \dots, \tilde{\partial}_v g_n)^t, \quad (\text{I.87})$$

$$\langle \mathbf{\Lambda} Y, Y \rangle = -\frac{v^2}{RT} \tilde{\partial}_v P, \quad (\text{I.88})$$

où  $Y = (Y_1, \dots, Y_{n^e})^t$  désigne le vecteur des fractions massiques. L'équation (I.88) introduit implicitement le critère  $\tilde{\partial}_v P < 0$ . Ce dernier est automatiquement vérifié si  $\mathbf{\Lambda}$  est définie positive. Et inversement s'il n'est pas vérifié  $\mathbf{\Lambda}$  ne peut pas être définie positive. On qualifiera ce critère de stabilité mécanique et on notera qu'il n'est pas nécessairement lié au changement de signe d'une des valeurs propres pour les mélanges. Dans le cas d'un corps pur la matrice  $\mathbf{\Lambda}$  est réduite à  $-v^2 \tilde{\partial}_v P / RT$ . La stabilité chimique est alors équivalente à la stabilité mécanique.

Quand le critère de stabilité mécanique est vérifié, il est possible d'effectuer un changement de variables vers  $\bar{\xi} = (P, T, Y_1, \dots, Y_{n^e})$ , adapté à l'étude de systèmes isothermes et isobares, pour lequel on notera  $\bar{\partial}$  les dérivées partielles, le critère (I.86) peut se réécrire

$$\tilde{\partial}_T e > 0, \quad \tilde{\partial}_v P < 0 \quad \text{et} \quad \bar{\mathbf{\Lambda}} \text{ est semi-définie positive de noyau } \mathbb{R}Y, \quad (\text{I.89})$$

où  $\bar{\mathbf{\Lambda}}$  est définie par  $\bar{\Lambda}_{kl} = \bar{\partial}_{Y_k} g_l / RT = \bar{\partial}_{Y_l} g_k / RT$  et peut également s'exprimer à partir de  $\mathbf{\Lambda}$  selon la formule :

$$\bar{\mathbf{\Lambda}} = \mathbf{\Lambda} - \frac{\mathbf{\Lambda}Y \otimes \mathbf{\Lambda}Y}{\langle \mathbf{\Lambda}Y, Y \rangle}. \quad (\text{I.90})$$

On notera que le premier critère de stabilité  $\tilde{\partial}_T e > 0$  n'est autre que la positivité de la capacité thermique massique isochore, en dérivant l'équation (I.83) se critère peut s'écrire

$$\sum_{k=1}^{n^e} c_{v,k}^{GP}(T) - \frac{T}{b} \left( \frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \right)(T) I(v, b, u, w) > 0. \quad (\text{I.91})$$

Pour les gaz denses suivants une loi d'état cubique de type SRK on a vérifié que la dérivée seconde de la pression de cohésion était toujours positive (I.83). Comme l'intégrale  $I(v, b, u, w)$  est toujours négative pour  $v > b$  et les chaleurs spécifique des gaz parfaits sont toujours positives, la stabilité suivant cette direction est toujours assurée.

Le mélange est donc stable localement si la matrice  $\mathbf{\Lambda}$  est définie positive. Par continuité des valeurs propres  $\mathbf{\Lambda}$  perd cette propriété si l'une de ses valeurs propres s'annule et change de signe. La méthode utilisée par la suite pour définir les limites de stabilité consiste donc à parcourir l'hypersurface où le déterminant s'annule grâce à un algorithme de continuation.

Lorsque le fluide rencontre une instabilité thermodynamique on peut montrer que cela conduit à une séparation de phases dans le système pour maximiser l'entropie globale. Pour mieux illustrer cette situation on peut revenir à deux réacteurs homogènes décrits par leur jeu de variable extensif  $(\mathcal{V}, \mathcal{E}, \mathcal{M}_1, \dots, \mathcal{M}_{n^e})$  capables d'échange de l'énergie du volume et de la masse. Si l'on part d'une situation où les deux réacteurs sont initialement dans le même état thermodynamique mais instable. Il existe sur un voisinage de  $(\mathcal{V}, \mathcal{E}, \mathcal{M}_1, \dots, \mathcal{M}_{n^e})$  une direction suivant un vecteur  $(\delta\mathcal{V}, \delta\mathcal{E}, \delta\mathcal{M}_1, \dots, \delta\mathcal{M}_{n^e})$  telle que la propriété de concavité ne soit plus vérifiée et donc :

$$\begin{aligned} 2\mathcal{S}(\mathcal{V}, \mathcal{E}, \mathcal{M}_1, \dots, \mathcal{M}_{n^e}) &< \mathcal{S}(\mathcal{V} + \delta\mathcal{V}, \mathcal{E} + \delta\mathcal{E}, \mathcal{M}_1 + \delta\mathcal{M}_1, \dots, \mathcal{M}_{n^e} + \delta\mathcal{M}_{n^e}) \\ &+ \mathcal{S}(\mathcal{V} - \delta\mathcal{V}, \mathcal{E} - \delta\mathcal{E}, \mathcal{M}_1 - \delta\mathcal{M}_1, \dots, \mathcal{M}_{n^e} - \delta\mathcal{M}_{n^e}). \end{aligned} \quad (\text{I.92})$$

ce qui signifie qu'une perturbation suivant le vecteur  $(\delta\mathcal{V}, \delta\mathcal{E}, \delta\mathcal{M}_1, \dots, \delta\mathcal{M}_{n^e})$  sera intéressante pour le système global composé des deux réacteurs homogènes selon le second principe de la thermodynamique qui va donc évoluer vers une situation non homogène et donc une séparation de phases.

L'étude de concavité de l'entropie à partir de sa hessienne ne donne que des informations sur la stabilité du mélange sur un voisinage du point étudié. Ce critère est donc différent d'un critère de concavité globale :

$$\begin{aligned} \forall(\alpha, \xi^1, \xi^2) \in ([0, 1] \times \Omega^{Cub} \times \Omega^{Cub} | \xi = \alpha\xi^1 + (1 - \alpha)\xi^2), \\ s(\xi) \geq \alpha s(\xi^1) + (1 - \alpha)s(\xi^2). \end{aligned} \quad (I.93)$$

La propriété de stabilité globale comme son nom l'indique ne peut pas être évaluée seulement à partir de l'état  $(\mathcal{V}, \mathcal{E}, \mathcal{M}_1, \dots, \mathcal{M}_{n^e})$  et requiert de parcourir entièrement le domaine  $\Omega^{Cub} \times \Omega^{Cub}$ . La limite de stabilité globale marque les états où l'entropie se sépare de son enveloppe concave.

La notion de stabilité globale induit nécessairement la stabilité locale et la réciproque n'est pas vraie. Lorsque le mélange est stable localement, mais instable globalement, on parlera de métastabilité. Physiquement cette situation est rencontrée dans le cas de l'eau en surfusion où de l'eau peut descendre sous sa température de solidification sans geler mais sous l'effet d'une perturbation peut devenir glace presque instantanément.

De manière à illustrer les différences entre stabilité globale et métastabilité, la figure I.4 représente de façon simplifiée l'entropie dépendant d'une seule variable  $\zeta$  dans le cas où elle est non concave. En vert sont représentées les deux branches où le système est globalement stable. En bleu les zones où le système est juste métastable et peut se dissocier sous l'effet d'une forte perturbation. Enfin les zones instables sont représentées en rouge, dans lequel un système ne peut rester que de façon transitoire.

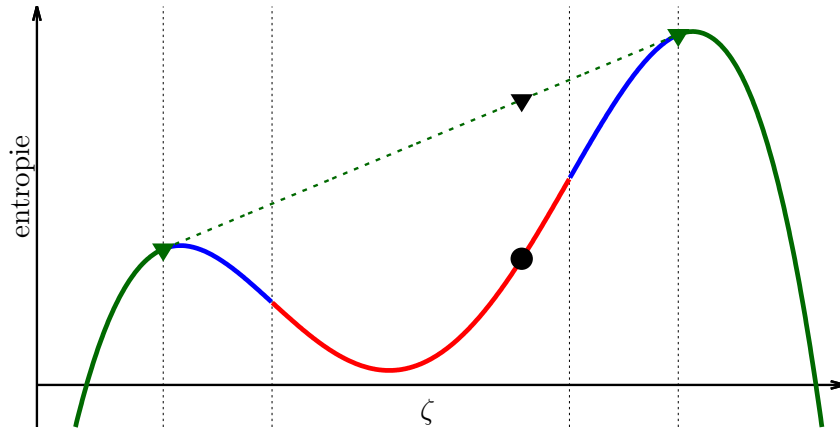


FIGURE I.4 – Exemple d'entropie : (—) zone instable, (—) zone métastable, (—) zone globalement stable, et (---) enveloppe concave. • exemple de mélange instable, ▼ mélange équivalent après séparation en deux phases à l'équilibre ▼.

### I.2.2 Équilibres entre réacteurs homogènes

Il existe des situations où des réacteurs homogènes pouvant échanger de l'énergie de la masse ou du volume peuvent cohabiter en ayant des états thermodynamiques

différents. Il faut donc s'interroger sur les conditions d'équilibres entre réacteurs. Dans un souci de simplicité pour l'exposé on ne s'intéressera qu'au cas de deux réacteurs en équilibre dont on notera les états par les exposants 1 ou 2. La méthode pourra se généraliser à un ensemble de réacteurs homogènes.

On considère donc deux réacteurs homogènes dans des états  $(\mathcal{V}^1, \mathcal{E}^1, \mathcal{M}_1^1, \dots, \mathcal{M}_{n^e}^1)$  et  $(\mathcal{V}^2, \mathcal{E}^2, \mathcal{M}_1^2, \dots, \mathcal{M}_{n^e}^2)$ . L'entropie totale des deux systèmes est obtenues en faisant une simple somme des entropies extensives respectives :

$$\mathcal{S}^{tot} = \mathcal{S}^1(\mathcal{V}^1, \mathcal{E}^1, \mathcal{M}_1^1, \dots, \mathcal{M}_{n^e}^1) + \mathcal{S}^2(\mathcal{V}^2, \mathcal{E}^2, \mathcal{M}_1^2, \dots, \mathcal{M}_{n^e}^2) \quad (\text{I.94})$$

La variation d'entropie totale est également donnée par la somme des variations de chaque phase. A partir de la définition (I.6) qui donne la dérivée totale de l'entropie de chaque phases en fonction de ses dérivées partielles par rapport aux variables extensives, on peut écrire la dérivée totale de l'entropie :

$$\begin{aligned} d\mathcal{S}^{tot} &= d\mathcal{S}^1 + d\mathcal{S}^2 \\ &= \frac{1}{T^1} d\mathcal{E}^1 + \frac{P^1}{T^1} d\mathcal{V}^1 + \sum_{i=1}^{n^e} \frac{g_i^1}{T^1} d\mathcal{M}_i^1 + \frac{1}{T^2} d\mathcal{E}^2 + \frac{P^2}{T^2} d\mathcal{V}^2 + \sum_{i=1}^{n^e} \frac{g_i^2}{T^2} d\mathcal{M}_i^2 \end{aligned}$$

L'ensemble étant isolé on a conservation de l'énergie  $d\mathcal{E}^1 + d\mathcal{E}^2 = 0$ , du volume  $d\mathcal{V}^1 + d\mathcal{V}^2 = 0$  et de la masse des espèces  $d\mathcal{M}_i^1 + d\mathcal{M}_i^2 = 0$  d'où :

$$d\mathcal{S}^{tot} = \left( \frac{1}{T^1} - \frac{1}{T^2} \right) d\mathcal{E}^1 + \left( \frac{P^1}{T^1} - \frac{P^2}{T^2} \right) d\mathcal{V}^1 + \sum_{i=1}^{n^e} \left( \frac{g_i^1}{T^1} - \frac{g_i^2}{T^2} \right) d\mathcal{M}_i^1. \quad (\text{I.95})$$

L'entropie étant maximale à l'équilibre  $d\mathcal{S}^{tot} = 0$  et les différentes dérivées partielles par rapport aux échanges d'énergie, de volume et de masse s'annule d'où :

$$\begin{cases} P^1 = P^2, \\ T^1 = T^2, \\ g_i^1 = g_i^2 \quad \forall 1 \leq i \leq n^e. \end{cases} \quad (\text{I.96})$$

On peut montrer que les équilibres entres phases se situent au niveau des limites de stabilité globale pour chacune des phases à l'équilibre. Ce qui correspond sur le schéma simplifié de la figure I.4 aux deux points marqués d'un triangle vert. La figure I.4 permet également d'illustrer le mécanisme de séparation de phase. Un mélange instable représenté par un cercle noir se sépare en deux phases à l'équilibre représentées par les triangles verts. L'entropie équivalente obtenue en sommant les entropies des deux phases est représentées par un triangle noir. Il apparait immédiatement que l'entropie totale après séparation de phase est supérieure à l'entropie du mélange instable initial. On peut à partir des mélanges à l'équilibre décrire l'enveloppe concave de l'entropie qui est tracée en pointillés.

La dimension de l'espace ou plusieurs phases sont à l'équilibre peut être déterminée grâce à la variance du système thermodynamique.

$$var = n^e - r + 2 - \phi, \quad (\text{I.97})$$

avec  $var$  la variance,  $n^e$  le nombre d'espèce,  $r$  le nombre de réactions chimiques et  $\phi$  le nombre de phases à l'équilibre.

Expérimentalement, les états métastables peuvent être observés dans des réacteurs homogènes mais les équilibres sont les seuls à pouvoir être étudiés avec précision. L'apparition de deux phases crée une interface entre les deux qui est visible à cause des variations d'indice optique. On dispose ainsi des données de courbe de saturation et des points critiques pour un grand nombre de corps purs qui interviennent dans la combustion.

L'étude des mélanges est plus complexe, non seulement pour les raisons de sécurité mentionnée précédemment mais aussi à cause des nouveaux degrés de liberté qui apparaissent dans la variance I.97. Dans certains cas, comme pour les mélanges avec de l'eau [JF85], les pressions des équilibres peuvent monter à plusieurs centaines de bar ce qui complique leur étude.

C'est pourquoi l'étude des instabilités des mélanges multiespèces s'est en partie faite par une approche théorique fondée sur des thermodynamiques adaptées aux gaz réels. A partir des résultats obtenus avec une équation d'état cubique de van der Waals, Van Konyenburg and R.L. Scott ont proposé une classification en six grandes catégories des équilibres liquide/vapeur des mélanges binaires [VKS80]. Ils ont également montré qu'ils ne pouvaient pas retrouver quantitativement les différents résultats expérimentaux avec la formulation de van der Waals. D'autres groupes de recherche ont utilisé des modèles d'équations cubiques de type Soave-Redlich-Kwong et les ont comparés aux grandeurs expérimentales et en particulier aux mesures réalisées sur le couple  $H_2 - N_2$  [HSY91, DS93, YS94]. Cette étape leur a permis de valider leur modèle pour ensuite l'appliquer à l'étude des mélanges binaires  $H_2 - O_2$  qui possèdent des propriétés voisines. Ces études rentraient pour la plupart dans le cadre de simulation de l'évaporation de goutte d'oxygène liquide dans de l'oxygène chaud de façon à comprendre les instabilités possibles dans la combustion diphasique.

La même procédure a été suivie pour le code qui nous sert à calculer les équilibres et limites de stabilité pour des mélanges multi-espèces. Les résultats de cette validation ont été présentés par Giovangili *et al.* [GMD11]. Le solveur fonctionne en deux parties. Dans un premier temps il cherche un point d'équilibre entre deux phases en partant d'une situation hors-équilibre. Puis dans un second temps il utilise la connaissance de cet état à l'équilibre pour en déduire les autres grâce à un algorithme de continuation. La comparaison des résultats des équilibres numériques obtenus avec le solveur et les expériences d'Eubanks sont présentés sur la figure I.5. Les équilibres obtenus avec l'équation d'état SRK sont en très bon accord avec les données expérimentales sans qu'il y ait de paramètre d'ajustement.

### I.2.3 Stabilité et équilibre liquide/vapeur de l'oxygène

On cherche ici à déterminer les limites de stabilité et les courbes d'équilibre pour une espèce pure, l'oxygène, décrite par une équation cubique de type SRK



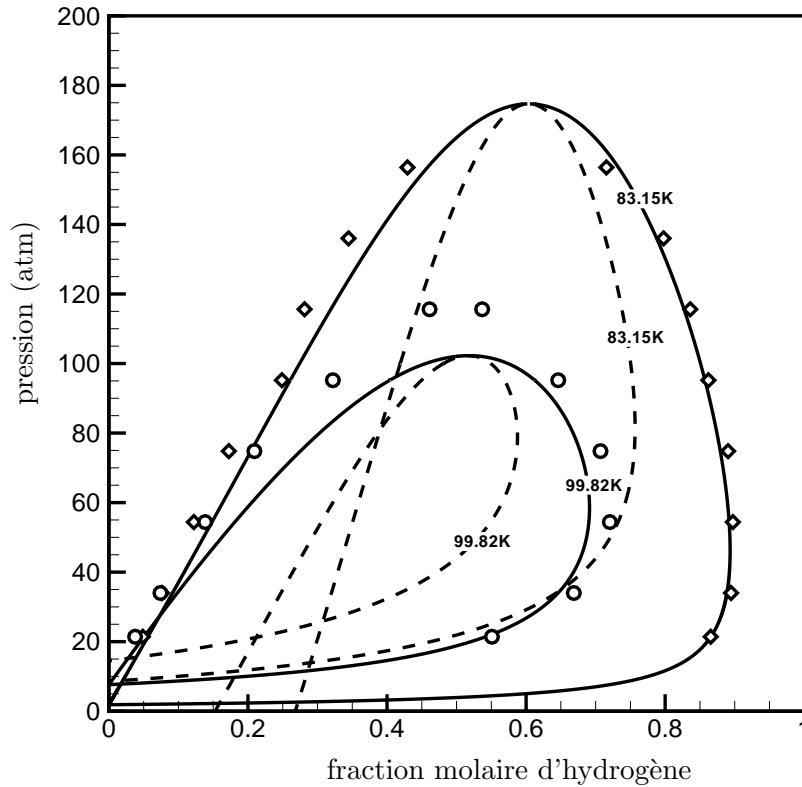


FIGURE I.5 – Fractions molaires d'hydrogène des phases à l'équilibre à  $T = 83,15$  K et  $T = 99,82$  K tiré de [GMD11] ; équilibres calculés (—), mesures expérimentales à  $T = 83,15$  K  $\circ$ , et à  $T = 99,82$  K  $\triangle$ , et (---) limites de stabilités calculées.

(I.63). Dans le cadre de cette thèse l'oxygène sera la principale espèce à traverser la courbe de saturation et de pseudo évaporation au cours des simulations. Il est donc nécessaire de bien connaître son comportement pour pouvoir résoudre les difficultés pouvant apparaître lors du passage transcritique.

Deux fluides en équilibre liquide/vapeur ont des pressions et des températures égales mais possèdent des masses volumiques différentes. On cherche donc les états d'équilibre d'une espèce ( $n=1$ ) entre deux phases ( $\phi=2$ ) la variance du système est alors de 1 ce qui signifie qu'il n'existe qu'un degré de liberté parmi les paramètres intensifs ( $P, T$ ). Les points d'équilibre se situent donc sur une courbe dans un diagramme ( $P, T$ ) appelée courbe de saturation dans le cas d'équilibres diphasiques liquide/vapeur. On compare la courbe de saturation obtenue pour l'oxygène pur avec l'équation cubique SRK aux données du NIST sur la figure I.6. Les paramètres de l'équation d'état sont déterminés pour retrouver les pressions et températures critiques exactes pour les espèces pures grâce aux relations (I.51) et (I.52). On peut le vérifier sur la figure I.6 où le point critique correspond à l'extrémité de la courbe de saturation représenté par un carré. Par ailleurs, on retrouve également un très bon accord pour les autres pressions entre les résultats obtenus avec une équation d'état

SRK et les données du NIST, avec une erreur maximale qui reste dans l'épaisseur du trait.

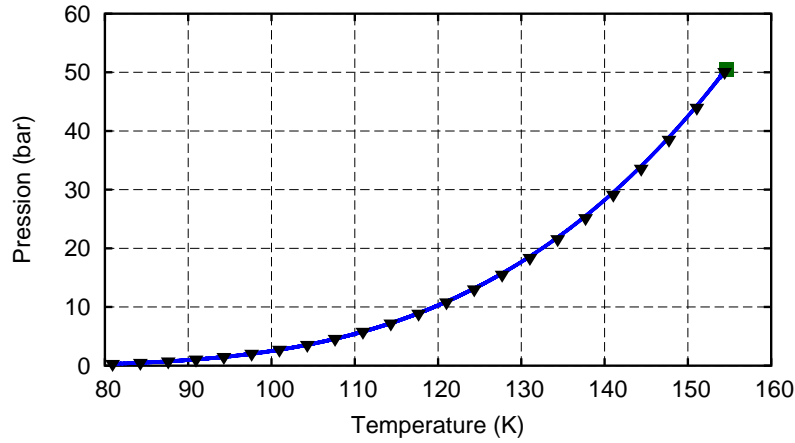


FIGURE I.6 – Courbe de saturation pour l'oxygène pur décrit par une EOS SRK (—), point critique  $(T_c, P_c)$  (■) et données issues du NIST (▼).

Pour observer les deux états, liquide et gazeux, il est plus pertinent d'utiliser les diagrammes  $(v, P)$  ou  $(v, T)$  qui présentent les différences entre les deux volumes massiques des états à l'équilibre. Les courbes d'équilibre pour l'oxygène obtenues avec les équations d'état SRK sont présentées dans un diagramme  $(v, P)$  sur la figure I.7. On retrouve la forme en cloche classique des équilibres liquide/vapeur qui atteint son maximum pour la pression critique. Dans le cas d'un équilibre diphasique liquide/vapeur l'équilibre coté gaz est appelé courbe de rosée car c'est la limite où les premières goutte apparaissent dans le gaz et l'équilibre du coté liquide est appelé la courbe d'ébullition.

On peut également s'intéresser aux limites de métastabilité du corps pur et donc au critère local de concavité de l'entropie. Dans le cas mono-espèce la matrice  $\mathbf{\Lambda}$  se réduit à  $\partial p / \partial v$  et la stabilité locale du corps pur peut donc être définie par deux critères :

$$\begin{cases} \text{stabilité thermique :} & c_v > 0, \\ \text{stabilité mécanique :} & \tilde{\partial}_v P < 0. \end{cases}$$

Le critère de stabilité thermique traduit le fait que chauffer un fluide doit augmenter son énergie interne. Le critère de stabilité mécanique signifie que lorsqu'un volume de fluide est comprimé la pression à l'intérieur de ce volume doit augmenter.

Cette limite de stabilité est représentée pour l'oxygène en traits pointillés sur la figure I.7. Dans un diagramme  $(v, P)$ , les limites d'équilibre sont à l'extérieur de la limite de stabilité car la stabilité globale est plus restrictive que la stabilité locale. Les états métastables sont ainsi situés dans la surface située entre les courbes d'équilibre et la courbe de stabilité.

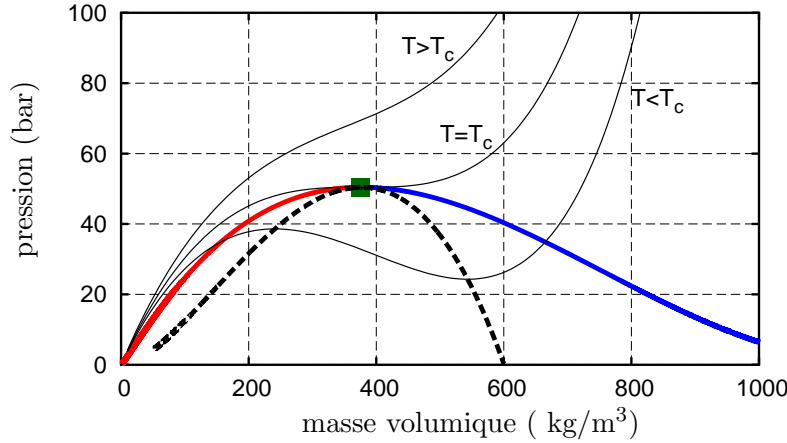


FIGURE I.7 – Limite de stabilité (---) et Courbe de rosée (—) et d'ébullition (—) de l'oxygène pur, point critique  $(T_c, P_c)$  ■ et courbes isothermes (—).

#### I.2.4 Stabilité mécanique d'un mélange homogène figé oxygène-eau

On se propose ici d'étudier le cas d'un mélange entre l'eau et l'oxygène. Ce choix est motivé par la connaissance des structures de flammes de diffusion cryotechniques où de l'eau créée dans la flamme diffuse dans les zones où l'oxygène froid est injecté. La plupart des autres espèces présentes dans la flamme n'existent que sous forme de traces lors du passage transcritique de l'oxygène. La stabilité de ces structures sera donc principalement liée à la stabilité du couple oxygène-eau.

Avant d'étudier la stabilité thermodynamique du mélange à partir de l'étude de la hessienne de l'entropie, on peut s'intéresser au critère de stabilité mécanique  $\tilde{\partial}_v P < 0$ . Ce critère est moins restrictif que la stabilité locale thermodynamique puisqu'il revient à étudier la hessienne de la matrice  $\mathbf{\Lambda}$  uniquement suivant la direction  $\mathbf{R}Y$  en utilisant la propriété (I.88).

Pour des problèmes isobares il est naturel d'utiliser le jeu de variables faisant intervenir la pression  $(P, T, Y_{O_2}, Y_{H_2O})$ . Il est donc nécessaire de s'assurer que le système est correctement défini. Par ailleurs les formulations classiques des équations de conservation dans ce jeu de variables font intervenir des quantités thermodynamiques qui ne sont plus définies ou divergent lorsque  $\tilde{\partial}_v P = 0$ .

Cette étude de la stabilité mécanique, peut être interprétée comme une étude de la stabilité du mélange à composition figée. Lorsque la composition est figée le mélange se comporte en effet comme un pseudo gaz-pur équivalent. En particulier, quelle que soit la composition, on observe une température critique au dessus de laquelle le mélange reste mécaniquement stable. Il est possible de chercher ces points extrêmes qui correspondent aux points tels que :

$$\begin{cases} \tilde{\partial}_v P(v, T, Y_{O_2}, Y_{H_2O}) &= 0, \\ \tilde{\partial}_{vv}^2 P(v, T, Y_{O_2}, Y_{H_2O}) &= 0. \end{cases} \quad (\text{I.98})$$

En dessous de cette température critique un état  $(P, T, Y_{O_2}, Y_{H_2O})$  ne correspond pas un unique état  $(v, T, Y_{O_2}, Y_{H_2O})$ . Par contre, pour une composition donnée il n'existe plus d'instabilité mécanique au dessus de la pseudo-pression critique.

Les figures I.8 et I.9 représentent l'évolution des températures et pressions critiques, des mélanges figés, obtenues avec le système (I.98).

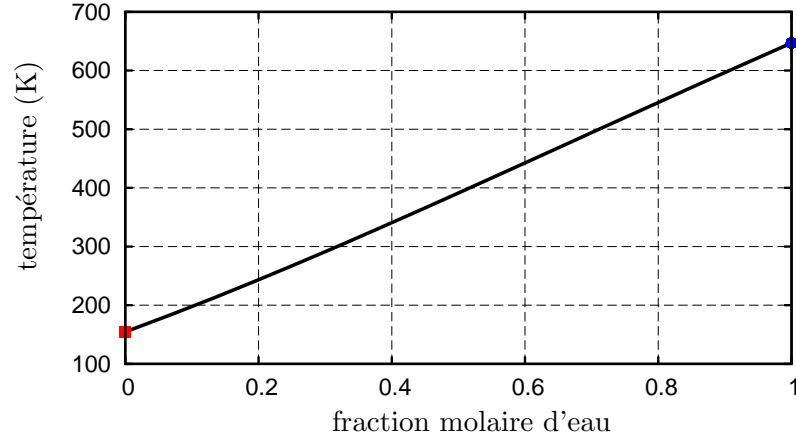


FIGURE I.8 – Évolution des pressions critiques mécaniques du mélange figé en fonction de la fraction molaire d'eau.  $T_{c,O_2}$  ■ et  $T_{c,H_2O}$  ●.

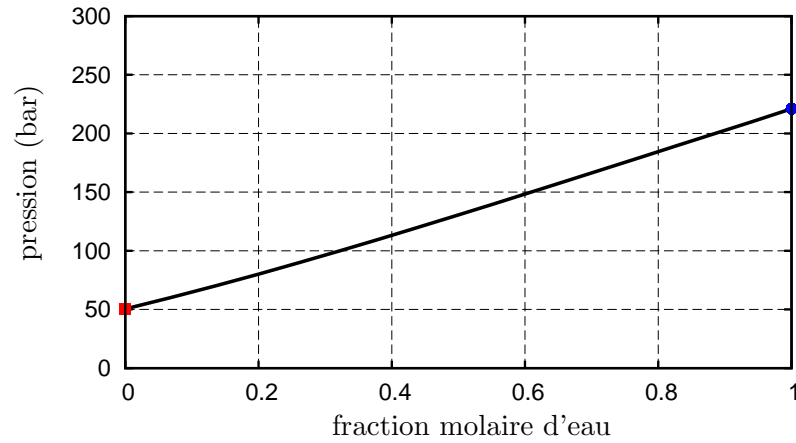


FIGURE I.9 – Évolution des pressions critiques mécaniques du mélange figé en fonction de la fraction molaire d'eau.  $P_{c,O_2}$  ■ et  $P_{c,H_2O}$  ●.

Les courbes engendrées par l'ensemble des points critiques sont quasiment linéaires par rapport aux fractions molaires et donc en première approximation les températures et pressions le long de cette droite peuvent s'exprimer par :

$$\begin{cases} P_{c,meca}(X_{O_2}) = X_{O_2}P_{c,O_2} + (1 - X_{O_2})P_{c,H_2O}, \\ T_{c,meca}(X_{O_2}) = X_{O_2}T_{c,O_2} + (1 - X_{O_2})T_{c,H_2O}, \end{cases} \quad (I.99)$$

Lors de sa thèse, L.Matuszewski avait observé cette propriété pour les mélanges entre les espèces  $H_2, O_2$  et  $N_2$  [Mat11].

On soulignera également que dans leur étude de l'injection du N-dodécane dans de l'azote Oefelein and Dahms considère que c'est la stabilité mécanique du mélange figé qui pilote les régimes d'injection en gouttelettes ou en spray dans les moteurs diesel. Ils utilisent donc la pression mécanique critique du mélange figé comme limite pour la transition [DO13].

### I.2.5 Stabilité chimique d'un mélange homogène oxygène-eau

L'étude de la stabilité globale d'un mélange et des différents équilibres possibles nécessite d'avoir une connaissance a priori des phases potentiellement à l'équilibre. Il est naturel de commencer par l'étude de la stabilité locale du mélange qui ne dépend que de la hessienne de l'entropie au point étudié. Cette étude fournit une première idée de ce que pourraient être les équilibres car ces derniers se situent nécessairement à l'extérieur de la zone instable. L'étude du signe des valeurs propres de la hessienne de l'entropie permet de déterminer la limite de stabilité qui dans le cadre bi-espèce correspond à l'hypersurface dans l'espace  $(v, X_{O_2}, P)$ . Cette surface est représentée en fil de fer sur la figure I.10 à partir des courbes de stabilité isobares et isothermes du mélange oxygène-eau. La zone située sous cette surface correspond aux états instables thermodynamiquement. On peut voir qu'il existe des états instables quelle que soit la pression pour les faibles valeurs de volume massique.

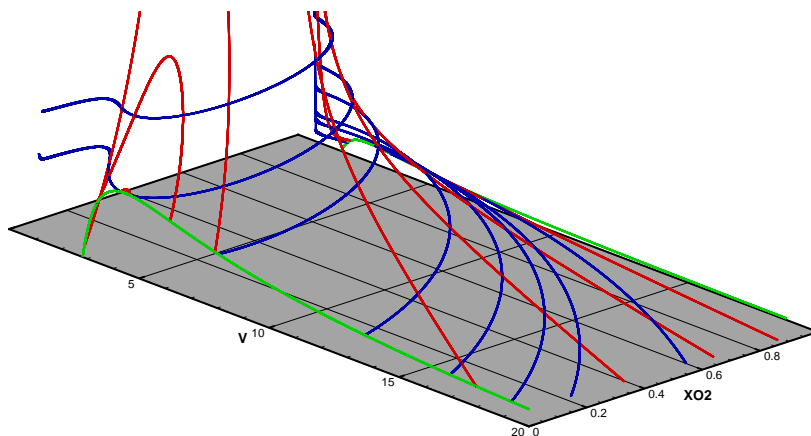


FIGURE I.10 – Limite de stabilité oxygène-eau  $(v, X_{O_2}, P)$ , Isobares (—), Isothermes (—) et Espèces pures (—).

Nous allons détailler la description de la zone instable en fonction de la pression ce qui permet de définir trois topologies. Une première quand la pression est

supérieure à la pression critique de l'eau avec une seule zone connexe stable qu'on appellera mélange fluide. L'eau et l'oxygène peuvent se mélanger et cette phase peut se trouver à la fois dans des états denses mais aussi très légers. Puis pour des pressions comprises entre les pressions critiques de l'eau et de l'oxygène il existe deux zones stables distinctes. Une nouvelle phase proche de l'eau liquide pure apparaît aux faibles températures. Et enfin pour des pressions inférieures à la pression critique de l'oxygène on obtient trois zones stables avec l'apparition d'une nouvelle phase qui s'apparente à de l'oxygène liquide. Nous allons étudier les différences entre ces régimes en sélectionnant trois pressions 260 bar, 60 bar et 45 bar, chacune caractéristique d'une des topologies.

### Cas $P > P_{c,H_2O}$

Lorsque la pression est supérieure à la pression critique de l'eau, 220,6 bar, il n'existe qu'un seul domaine connexe stable. La topologie de la zone instable dans cette gamme de pression peut être illustrée par une étude de la stabilité à 260 bar représentée sur la figure I.11. Sur cette figure, la limite d'instabilité sépare en deux

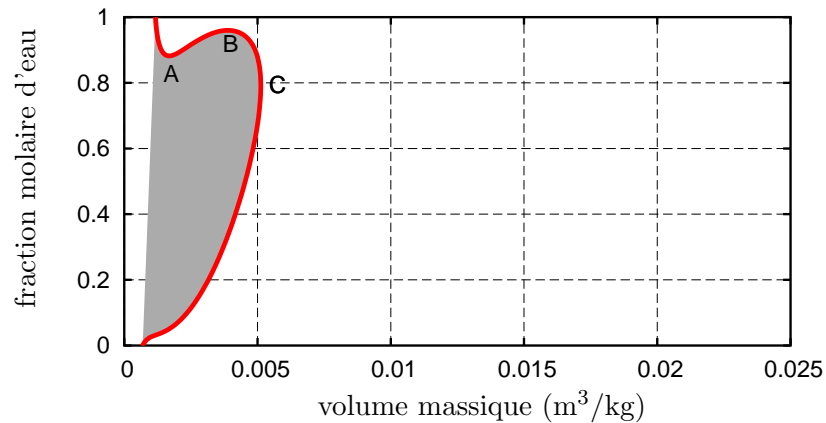


FIGURE I.11 – Topologie 1 :  $P$  260 bar  $> P_{c,H_2O}$ . Limite de stabilité du gaz (—) et zone instable thermodynamiquement ■.

le domaine  $(v, X_{H_2O})$  avec la zone instable, grisée qui est située au niveau des faibles volumes massiques tandis que la zone stable est située du côté des grandes valeurs qui correspondent aux températures élevées. La phase stable peut être assimilée à un mélange fluide dans lequel on trouve à la fois de l'eau et de l'oxygène. On peut noter que la variation de la fraction molaire d'eau le long de la limite de stabilité n'est pas monotone. On peut relever trois points en particulier pour décrire ce régime notés A, B et C sur la figure I.11. Le point A correspond à un minimum local de la fraction massique d'eau le long de la limite de stabilité. Le point B est caractérisé par un maximum local de la fraction massique d'eau ainsi que par le maximum global de température. Enfin le point C est caractérisé par le maximum du volume massique le long de la limite de stabilité.

Le point A est très peu sensible aux variations de pression ce qui n'est pas le cas des points B et C. Lorsque la pression diminue ces deux derniers se déplacent vers les plus grands volumes massiques. De plus le point B se déplace vers la limite du domaine  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ . Lorsqu'il atteint effectivement cette limite, pour la pression critique de l'eau, la topologie générale change puisque désormais le domaine de stabilité n'est plus connexe.

**Cas  $P_{c,\text{H}_2\text{O}} > P > P_{c,\text{O}_2}$**

En dessous de la pression critique de l'eau, une nouvelle phase apparaît qu'on pourra associer à de l'eau liquide dans laquelle une très faible quantité d'oxygène peut être dissout. Cette topologie est représentée sur la figure I.12 qui représente le diagramme  $(v, X_{\text{H}_2\text{O}})$  à 60 bar. Le point A est toujours présent et n'est toujours pas

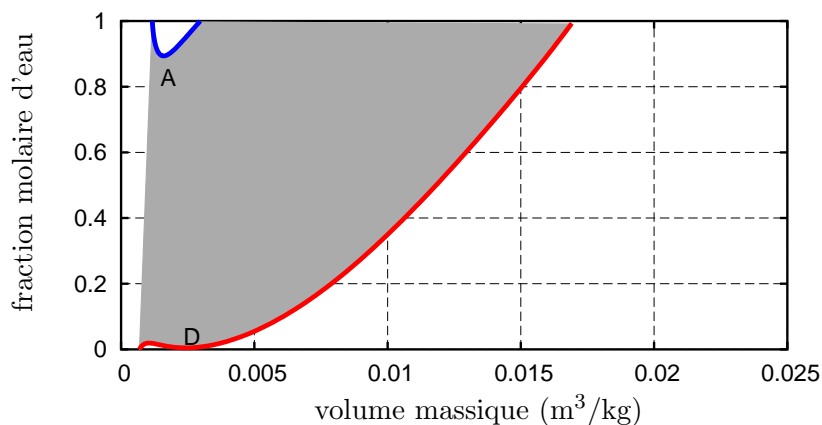


FIGURE I.12 – Topologie 2 :  $P_{c,\text{H}_2\text{O}} > P > P_{c,\text{O}_2}$ . Limite de stabilité du fluide (—) et de l'eau liquide (—) et zone instable thermodynamiquement ■.

sensible à la pression. Les points B et C sont sortis de la zone du diagramme, et le volume massique maximal est atteint au niveau de la limite  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ . Lorsque les courbes de stabilité rencontrent la limite  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  on notera sans surprise que c'est au niveau des limites de stabilité de l'eau pure à 60 bar. On voit également apparaître un nouveau point caractéristique D situé au niveau des faibles volumes massiques et dans une zone riche en oxygène. Il représente un minimum local de fraction molaire d'eau le long de la courbe d'instabilité du mélange fluide. Tout comme le point B se rapprochait de la limite de l'eau pure, le point D se rapproche de la limite de l'oxygène pur au fur et à mesure que la pression descend.

**Cas  $P_{c,\text{O}_2} > P$**

Lorsque la pression atteint la pression critique de l'oxygène le point D rejoint la limite de l'oxygène pur. On peut alors définir trois zones de stabilité distinctes comme on le voit sur la figure I.13 qui représente la topologie à 45 bar. Le premier fluide et la phase d'eau liquide sont toujours présents et on voit apparaître une nouvelle

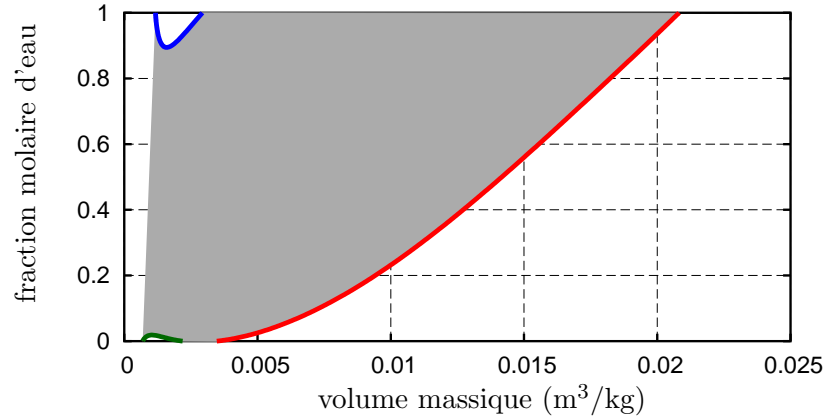


FIGURE I.13 – Topologie 3 :  $P_{O_2} > P_{45 \text{ bar}}$ . Limite de stabilité du gaz (—), de l'eau liquide (—) et de l'oxygène liquide (—) et zone instable thermodynamiquement ■.

zone stable pour de faibles volumes massiques et des fractions molaires d'eau proches de zéro. Cette nouvelle phase correspond à un fluide proche de l'oxygène pur liquide.

### I.2.6 Équilibres d'un mélange oxygène-eau

Lorsque le système est instable (et potentiellement quand il est métastable) il y a une séparation de phases. Grâce à l'analyse de stabilité thermodynamique on a pu voir qu'en fonction de la pression il existait potentiellement trois phases stables : un mélange fluide, un liquide composé majoritairement d'eau et un liquide composé majoritairement d'oxygène. Nous avons considéré pour notre étude les différents équilibres diphasiques entre ces trois phases. Lorsque l'équilibre a lieu entre deux de ces phases, la variance du système diphasique est  $v = 2 - 0 + 2 - 2 = 2$  ce qui définit une surface dans l'espace  $(v, T, X_{H_2O})$ . Compte tenu de la complexité de la forme de cette surface on s'intéresse à sa projection dans des plans de coupe. Dans cette thèse les principaux phénomènes étudiés ont lieu dans des environnements isobares, le choix d'étudier les équilibres possibles à une pression donnée s'est imposé à nous. Cela nous a permis dégager, comme pour la stabilité, trois gammes de pression qui conduisent à des topologies différentes. On observe en effet des équilibres entre l'eau liquide et le mélange fluide quelle que soit la pression. Cependant leurs topologies dans un plan  $(v, X_{H_2O})$  sont différentes si la pression est supérieure ou inférieure à la pression critique de l'eau. La troisième topologie est liée à l'apparition de la phase oxygène liquide à des pressions inférieures à la pression critique de l'oxygène. Cette dernière est accompagnée par les équilibres diphasiques entre oxygène liquide et le mélange fluide et aussi l'équilibre entre l'oxygène liquide et l'eau liquide.



**Cas  $P > P_{c,H_2O}$** 

L'étude de stabilité de cette gamme de pression ne prévoit qu'une seule zone stable. Néanmoins le fait que cette zone stable ne soit pas convexe autorise la présence d'équilibre. Le régime caractéristique des pressions supérieures à la pres-

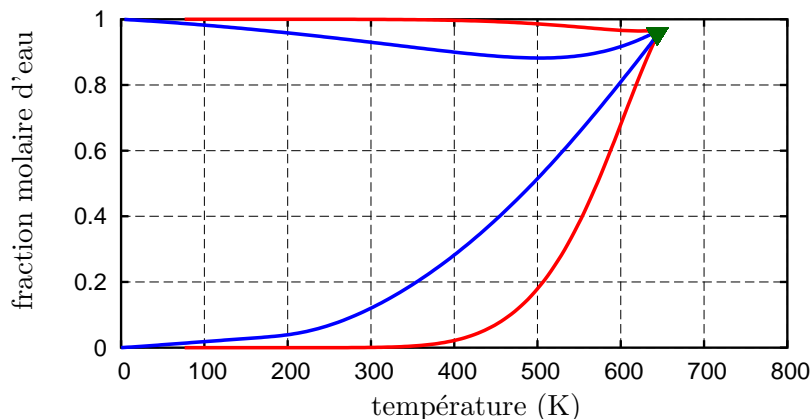


FIGURE I.14 – Équilibres oxygène-eau à 260 bar (—), limite de stabilité chimique (—) et point critique ▼.

sion critique de l'eau peut être analysé à partir d'une étude isobare à 260 bar. Pour cette pression, on trouve des équilibres pour des températures allant jusqu'à 650 K. Les compositions correspondant à ces équilibres sont représentées sur la figure I.14. Pour les basses températures, les équilibres ont lieu entre un état riche en eau et un état riche en oxygène. La fraction d'eau dissoute du côté riche en oxygène ne fait qu'augmenter avec la température tandis qu'elle diminue du côté riche en eau. Au moment où la température maximale d'équilibre est atteinte les deux phases ont la même composition à 95 % d'eau. Ce point critique est marqué d'un triangle sur la figure I.14 et on peut noter que, pour ce point, équilibres et limite de stabilité thermodynamique coïncident.

On peut également s'intéresser à la topologie définie par les limites d'équilibres et de stabilité dans un plan  $(v, X_{H_2O})$  représenté sur la figure I.15 où l'on a également reporté le point correspondant à la température critique. Le volume massique maximal le long de la courbe d'équilibre est atteint à 600 K, une température inférieure à la température critique, et une composition molaire de 60 % d'eau. La particularité de cette gamme de pressions est qu'il existe des trajectoires pour passer continuellement entre les deux états à l'équilibre, principalement en chauffant puis en refroidissant le mélange.

Que ce soit sur la figure I.14 ou la figure I.15 l'espace compris entre les courbes rouges d'équilibre et les courbe bleues de stabilité chimique représente les états métastables.

Lorsque la pression diminue le point critique se rapproche de la limite de l'eau pure qu'il atteint exactement pour la pression critique de l'eau.

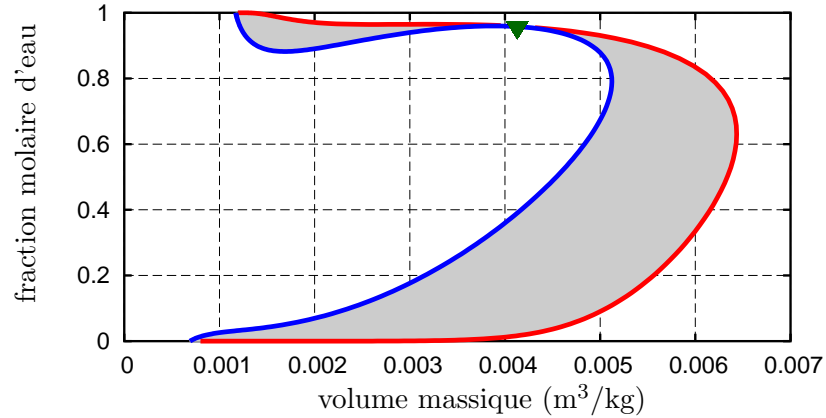


FIGURE I.15 – Équilibres oxygène-eau à 260 bar (—), limite de stabilité chimique (—), point critique ▼ et zones métastables ■.

**Cas**  $P_{c,H_2O} > P > P_{c,O_2}$

Une fois cette limite atteinte il n'existe plus de point critique et plus de trajectoire pour passer continument entre les états à l'équilibre. Les températures et composi-

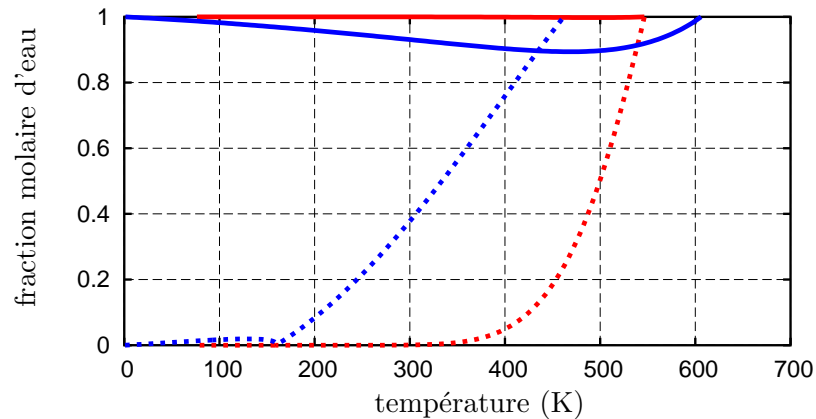


FIGURE I.16 – Équilibres à 60 bar entre l'eau liquide (—) et le mélange fluide (—), limite de stabilité chimique de l'eau liquide (—) et du mélange fluide (—).

tions des équilibres sont représentées sur la figure I.16. On peut voir en particulier que cet équilibre n'existe que pour des températures inférieures à la température de saturation de l'eau pure à la pression étudiée. L'une des deux phases n'existe d'ailleurs de façon globalement stable que pour les températures inférieures à la température de saturation de l'eau pure. Cette phase est essentiellement composée d'eau et possède un faible volume massique, ce qui fait qu'on peut l'associer à de l'eau liquide quasiment pure comme on peut le voir sur le diagramme des phases  $(v, X_{H_2O})$  correspondant à cette situation à 60 bar représenté sur la figure I.17. On retrouve pour cette plage de pression une zone d'instabilité mécanique située

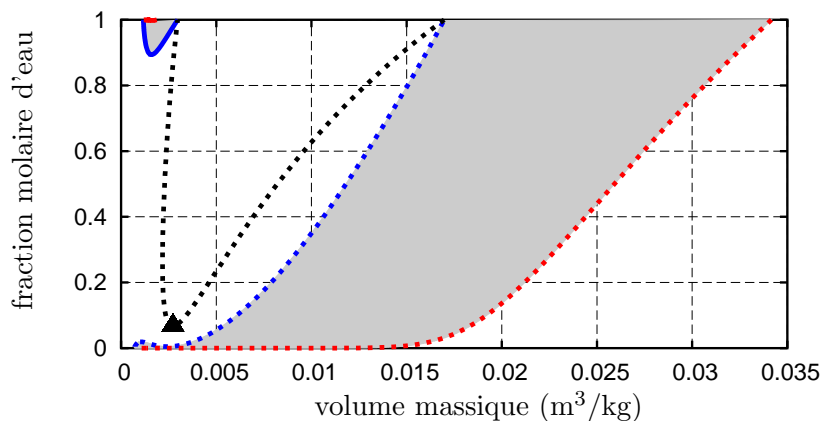


FIGURE I.17 – Équilibres à 60 bar entre l'eau liquide (—) et le mélange fluide (—), limite de stabilité chimique de l'eau liquide (—) et du mélange fluide (—), limite de stabilité mécanique (—), point critique mécanique ▲ et zones métastables ■.

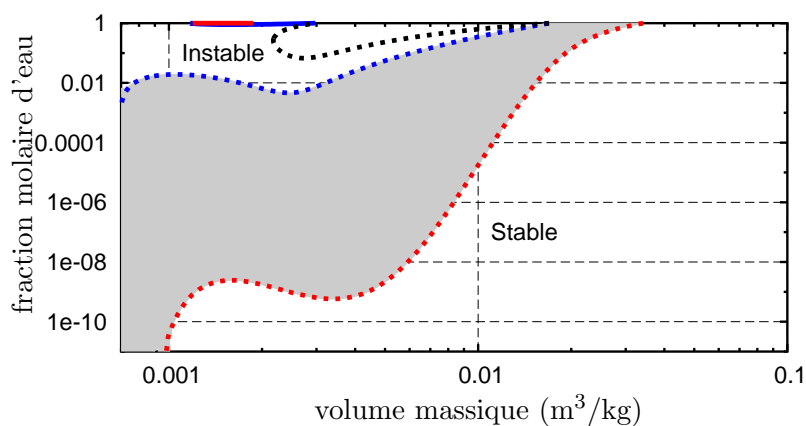


FIGURE I.18 – Équilibres oxygène-eau à 60 bar entre l'eau liquide (—) et le mélange fluide (—), limite de stabilité chimique de l'eau liquide (—) et du mélange fluide (—), limite de stabilité mécanique (—) et zones métastables ■.

à l'intérieur de la zone d'instabilité thermodynamique. Le point extrême de cette instabilité correspond une température de 183,3 K. Les équilibres entre l'eau liquide et le fluide à des températures comprises entre 183,3 K et 650 K sont donc situés de part et d'autres de l'instabilité mécanique.

En anticipant sur les structures calculés dans les chapitres suivants, on s'intéresse à la limite de stabilité et aux équilibres du côté du mélange fluide. On étudie en particulier cette limite pour les faibles températures et les fractions massiques  $X_{\text{H}_2\text{O}}$  proche de zéro. De manière à pouvoir visualiser cette zone on emploie les coordonnées en échelle logarithmique sur la figure I.18. La zone métastable s'étend vers les fractions molaires d'eau inférieures à  $10^{-6}$  jusqu'à des volumes massiques d'environ  $0,01 \text{ m}^3/\text{kg}$ , ce qui correspond à une température de 200 K pour l'état d'équilibre.

En cryocombustion, l'oxygène est injecté à des températures de l'ordre de 100 K, l'eau qui diffuse vers l'oxygène froid sera donc dans un état métastable. Sous l'effet des perturbations les traces d'eau auront donc tendance à condenser immédiatement vers la phase eau liquide.

Lorsque la pression diminue la limite de stabilité du fluide et sa courbe d'équilibre se déplacent vers la limite du domaine  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ . La limite est atteinte pour  $P = P_{c,\text{O}_2}$ .

### Cas $P_{c,\text{O}_2} > P$

Lorsque la pression est inférieure à la pression critique de l'oxygène on trouve trois phases distinctes : un fluide où l'oxygène et l'eau sont miscibles et deux phases liquides riches eau ou en oxygène. Les trois paires de courbes correspondant à ces

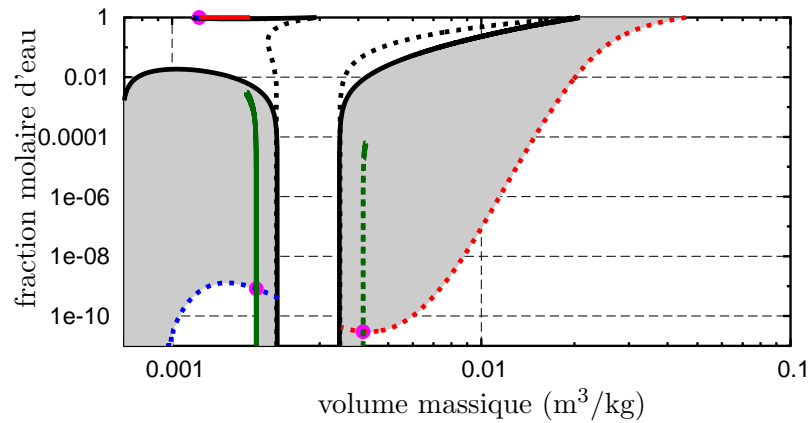


FIGURE I.19 – Équilibres diphasiques à 45 bar entre l'eau liquide (—) et le mélange fluide (—), entre l'eau liquide (—) et l'oxygène liquide (—), entre l'oxygène liquide (—) et le mélange fluide (—), limite de stabilité chimique (—) et mécanique (—), équilibres triphasiques ● et zones métastables ■.

équilibres sont représentées sur la figure I.19. La nouveauté vient de la présence de l'équilibre entre l'oxygène liquide et le fluide riche en oxygène. Cet équilibre n'existe que pour des fractions molaires d'eau proche de zéro. La température d'équilibre est par ailleurs quasiment égale à la température de saturation de l'oxygène pur. Les équilibres entre l'eau liquide et l'oxygène liquide où le fluide ressemble à la situation à 60 bar. En première approximation quand la température est inférieure à la température de saturation de l'oxygène, l'eau liquide est en équilibre avec l'oxygène liquide et quand elle est supérieure l'eau liquide est en équilibre avec le fluide.

Lorsque toutes les courbes sont tracées sur la même figure, on remarque que certains équilibres diphasiques existent dans des zones métastables pour un autre équilibre. Les points où les courbes d'équilibres se croisent, correspondent à une situation où les trois phases sont à l'équilibre. La variance d'un système triphasique est  $var = 2 - 0 + 2 - 3 = 1$  ce qui définit trois courbe dans l'espace  $(T, v, X_{\text{H}_2\text{O}})$  et donc

bien trois points dans un plan isobare d'un diagramme  $(v, X_{\text{H}_2\text{O}})$ . La température de ces équilibres triphasiques est quasiment égale à la température de saturation de l'oxygène.

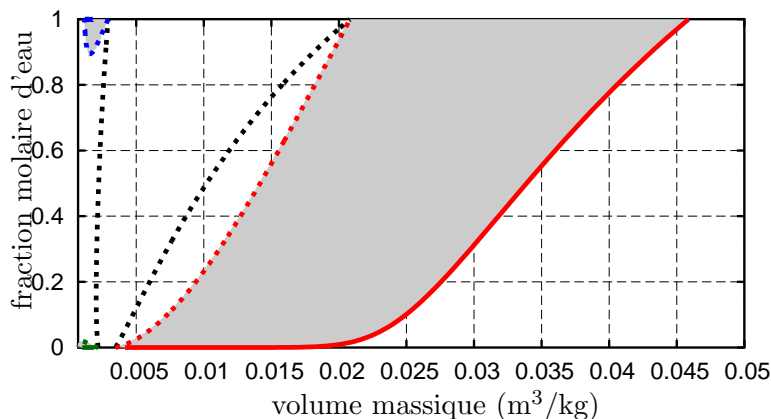


FIGURE I.20 – Limites de stabilité globale du fluide (—), de l'eau liquide (—) et de l'oxygène liquide (—). Limites de stabilité locale chimique du fluide (---), de l'eau liquide (---) et de l'oxygène liquide (---), limites de stabilité mécanique (---) et zones métastables ■.

En ne conservant que les équilibres diphasiques globalement stables on peut définir les zones de stabilités globales de chacune des phases. Et on peut définir les zones métastables comme les zones entre la limite de stabilité globale et la limite de stabilité locale. Ces limites sont représentées sur la figure I.20 et en échelle logarithmique pour grossir la zone riche en oxygène sur la figure I.21.

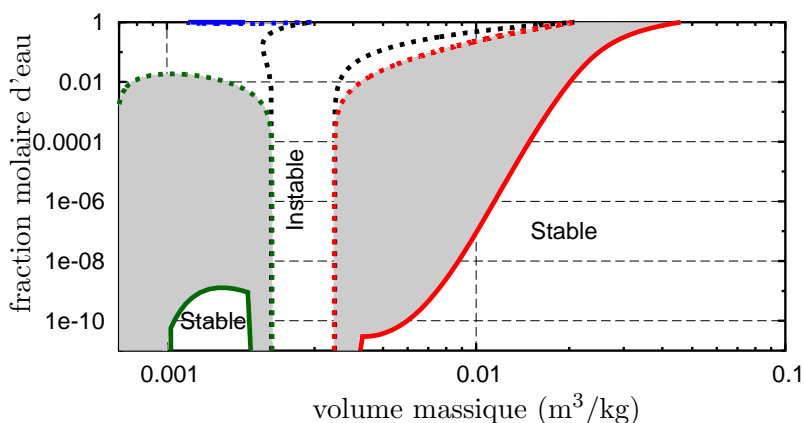


FIGURE I.21 – Limites de stabilité globale du fluide (—), de l'eau liquide (—) et de l'oxygène liquide (—). Limites de stabilité locale chimique du fluide (---), de l'eau liquide (---) et de l'oxygène liquide (---), limites de stabilité mécanique (---) et zones métastables ■.

Les trajectoires reliant continuellement les zones stables d'eau liquide et d'oxygène liquide au mélange dilué passent nécessairement par une zone d'instabilité mécanique. Par contre cette instabilité mécanique ne sépare pas les zones d'eau et d'oxygène liquide. Les mécanismes de séparation de phase seront donc différents entre ces deux catégories.

**Remarque : Equilibres métastables de l'oxygène à  $P > P_{c,O_2}$**

On peut également mentionner une curiosité de nos études d'équilibre du mélange eau oxygène sans réelle conséquence sur les structures de flamme. Pour des pressions comprises entre 54 bar et la pression critique de l'oxygène il est possible de trouver un équilibre entre deux phases riches en oxygène. Néanmoins cet équilibre est situé dans une zone métastable par rapport à la condensation de l'eau liquide. Il se peut qu'il ne relève que de la modélisation par les équations cubiques car il n'existe pas à notre connaissance d'expériences où il a été observé. Cet équilibre a été mentionné par Daou *et al.* [DHN95]. Cet équilibre est intimement lié à l'apparition d'un point

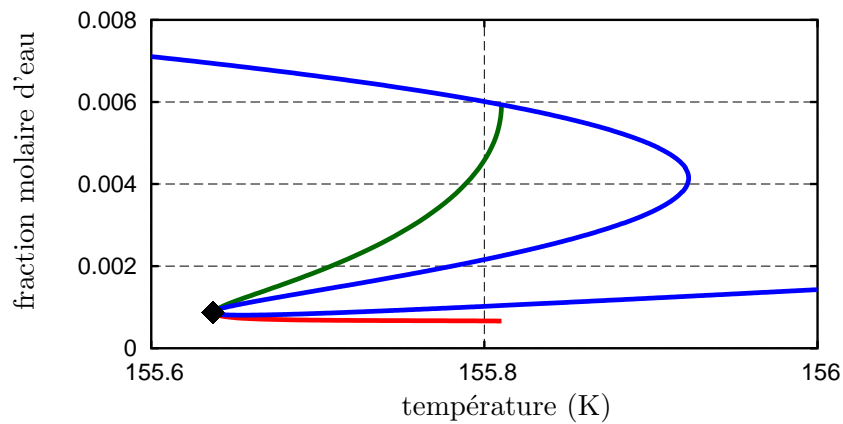


FIGURE I.22 – Equilibre à 52 bar entre 2 phases riches en oxygène(—) et (—), limite de stabilité chimique (—) et point critique ♦.

d'inflexion sur la courbe de limite de stabilité de l'oxygène dans un plan  $(T, x_{H_2O})$  à pression fixée comme on peut le voir sur la figure I.22. Pour des pressions comprises entre  $P_{UCEP}$  et la pression critique de l'oxygène  $P_{c,O_2}$  il existe une température critique minimale pour voir apparaître cet équilibre tel que l'état des deux phases soient identiques. On peut définir une ligne de crête de ces points critiques en fonction de la pression. On notera également une température maximale jusqu'à laquelle l'équilibre est possible. Ensuite la phase la plus dense rentrerait dans la zone d'instabilité chimique et se scinderait pour créer de l'eau liquide. L'évolution de ces températures est présentée dans le diagramme I.23. Pour des pressions supérieures à la pression critique de l'oxygène les deux états n'appartiennent pas à des phases strictement distinctes car il existe comme pour les équilibres entre l'eau et le gaz des trajectoires qui contournent le point critique. Au niveau de la pression critique

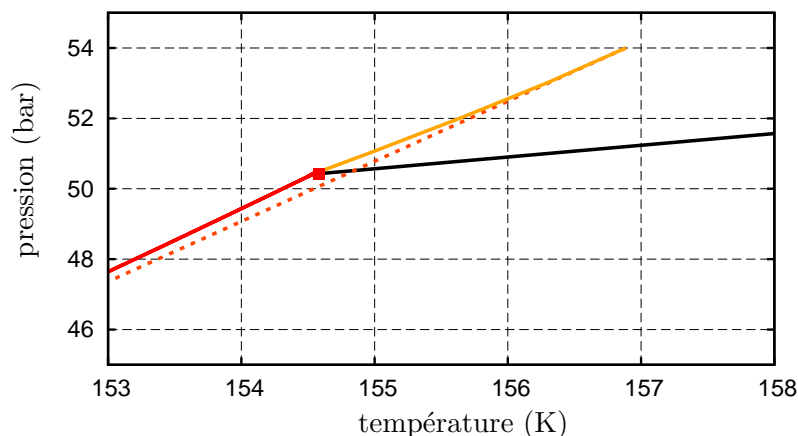
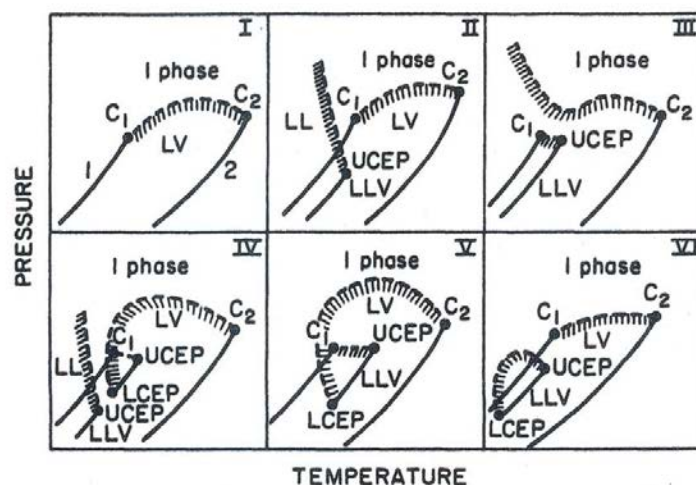


FIGURE I.23 – Zoom sur le diagramme  $(T, P)$  oxygène-eau au voisinage du point critique de l'oxygène. Courbe de saturation de l'oxygène (—), points critiques de l'oxygène ■, ligne de crête des points critiques de l'équilibre entre les liquides et gaz riches en oxygène (—), limite des équilibres entre le liquide et le gaz riche en oxygène (---) et limite de stabilité mécanique (—).

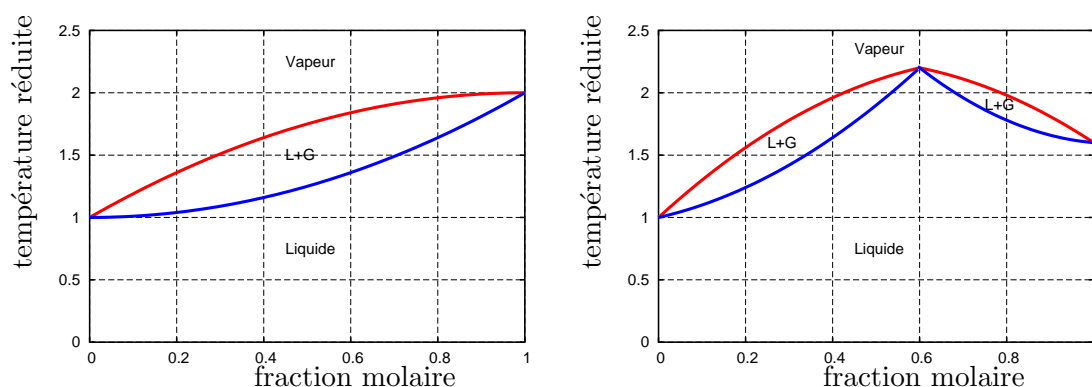
de l'oxygène le point critique de ce nouvel équilibre rejoint le point critique de l'oxygène pur. Pour les pressions inférieures à la pression critique de l'oxygène  $P_{c,O_2}$  les deux états à l'équilibre appartiennent alors à des phases distinctes l'une proche de l'oxygène liquide pur tandis que l'autre est le mélange gazeux. On pourra noter un léger changement de la pente de la température minimale de cet équilibre à cause du changement de régime.

### I.2.7 Classification d'un mélange binaire oxygène-eau

L'étude détaillée des différents équilibres permet de dresser un profil du mélange oxygène-eau en particulier grâce aux lignes de crête des différents points critiques considérés. Des classifications des différents types d'équilibre de mélanges binaires ont été présentées par Van Konyenburg et Scott [VKS80], Prausnitz [PLdA98] et plus récemment par Nicolli [NHD96]. La classification des mélanges binaires de Van Konyenburg et Scott, reprise par Prausnitz est présentée sur la figure I.24. Elle s'appuie sur une projection dans un diagramme  $(T, P)$  des courbes de saturation des deux espèces qui se finissent en  $C_1$  et  $C_2$  et sur la ligne de crête des points critiques du mélange, quand elle existe. Le premier type est caractérisé par une ligne de point critique reliant les points  $C_1$  et  $C_2$ . Ce type est le seul où les phases liquides des deux espèces sont toujours miscibles. Les équilibres diphasiques correspondent à des équilibres entre un liquide et un gaz de composition différentes. Une représentation schématique des équilibres isobare du type I sont représenté sur la figure I.25, avec également des équilibres azéotropes. Dans le type II, les liquides des deux espèces ne sont plus miscibles en dessous d'une certaine température et l'on trouve des équilibres liquide-liquide comme représenté sur la figure I.26. Le type III ressemble



**Figure 12-6** Six types of phase behavior in binary fluid systems. C = critical point; L=liquid; V=vapor; U CEP=Upper critical end point; L CEP=Lower critical end point. Dashed curves are critical lines and hatching marks heterogeneous regions.



**FIGURE I.25** – Évolution des équilibres de Type I à gauche et de Type I azéotrope à droite pour une pression inférieure aux pressions critiques des deux espèces pures.

au type II sauf que la ligne de points critiques des équilibres vapeur-liquide ne relie plus les points  $C_1$  et  $C_2$ . Pour une description plus complète des types I à III et des types IV à VI, nous renvoyons au travail de Van Konynenburg et R.L. Scott [VKS80].

L'équilibre  $O_2-H_2O$  est, d'après les critères établis, dans la classe III qui présente la particularité d'avoir des équilibres diphasiques quelque soit la pression comme on peut le voir sur la figure I.27. Et pour des pressions inférieures à la pression critique de l'oxygène on peut également trouver des équilibres entre trois phases. La ligne des équilibres triple est tellement proche de la courbe de saturation de l'oxygène pur qu'elles sont confondues dans l'épaisseur du trait. Ce type III est en grande partie due à la faible solubilité de l'eau avec les autres espèces pures car on retrouve ce type pour le  $CO_2$  ou le  $H_2$  [WF05]. La ligne de crête des points critiques de type vapeur/liquide trouvées par la thermodynamique construite à partir de l'équation



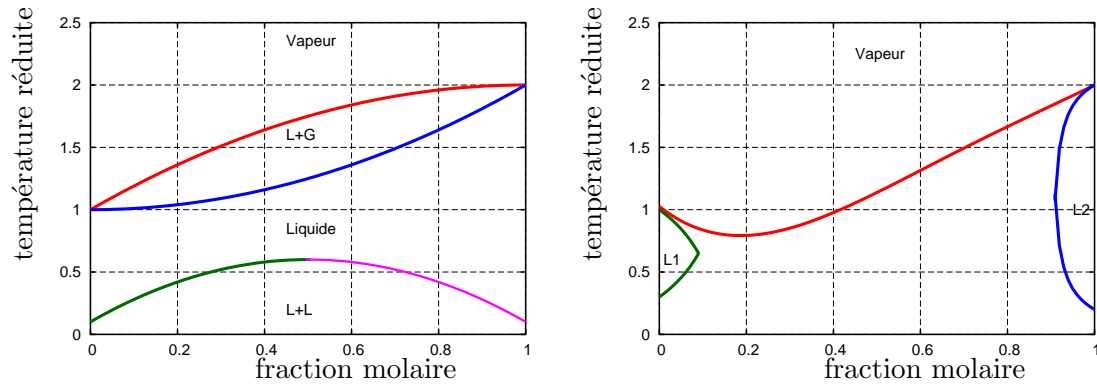


FIGURE I.26 – Évolution des équilibres de type II à gauche et de type III à droite pour une pression inférieure aux pressions critiques des deux espèces pures.

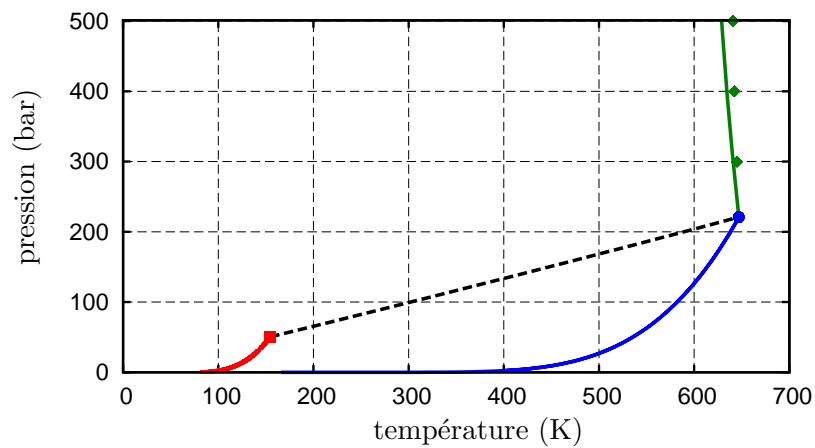


FIGURE I.27 – Diagramme  $(T, P)$  oxygène-eau. Courbe de saturation de l'oxygène (—) et de l'eau (—), points critiques de l'oxygène ■ de l'eau ●, courbe des équilibres diphasiques entre l'eau liquide et le mélange gazeux (—), données expérimentales de Japas et Frank ♦ et limite de stabilité mécanique (---).

d'état cubique SRK représentée en vert sur les figures I.27 et I.28 sont en très bon accord avec les jeux de données expérimentaux dont on dispose représentés par des losanges verts [JF85].

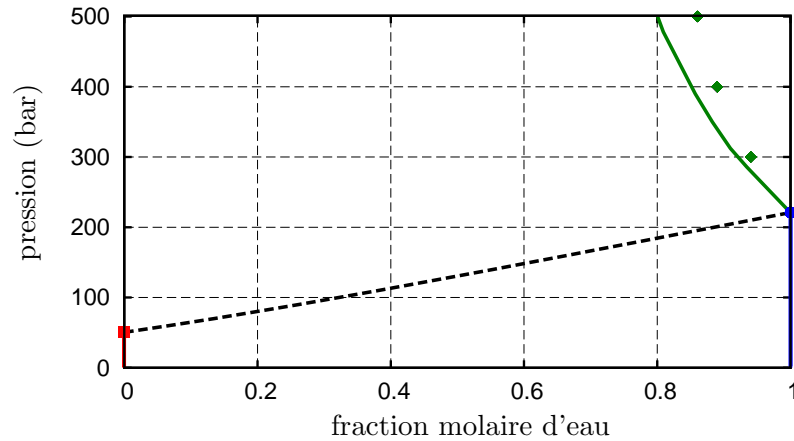


FIGURE I.28 – Diagramme  $(x_{\text{H}_2\text{O}}, P)$  oxygène-eau. Courbe de saturation de l'oxygène (—) et de l'eau (—), points critiques de l'oxygène ■ de l'eau ●, courbe des équilibres diphasiques entre l'eau liquide et le mélange gazeux (—), données expérimentales de Japas et Frank ♦ et limite de stabilité mécanique (—).

### I.3 Instabilités numériques et thermodynamiques

Les codes de simulations numériques en mécanique des fluides reposent sur une discrétisation de l'espace en petites cellules. Ces cellules sont considérées d'un point de vue thermodynamique comme des systèmes homogènes avec un temps de relaxation vers l'équilibre infiniment rapide. Dans les codes utilisant une approche en volume fini, l'état de la cellule est représenté par des grandeurs conservatives extensives. Lors des cycles d'avancée en temps, l'hypothèse d'homogénéité permet d'en déduire des grandeurs intensives qui sont utilisées pour les calculs des flux entre cellules. Le nouvel état des cellules est alors calculé à partir de l'état précédent et des flux via un processus qui correspond à un mélange isochore adiabatique. Ce processus est source d'instabilités numériques lorsque la thermodynamique présente de fortes non-linéarités.

Les limites de ce système peuvent être expliquées par l'exemple simple d'un réacteur isochore où l'on mélange deux fluides dans des états différents. Cet exemple reproduit donc la phase d'actualisation de l'état de la cellule. De manière à illustrer

$T_1 = T_0 - 5\text{K}$ $P_1 = P_0$ $V_1 = \alpha V_0$	$T_2 = T_0 + 5\text{K}$ $P_2 = P_0$ $V_2 = (1 - \alpha)V_0$
--	---

FIGURE I.29 – Condition initiale du mélange de deux réacteurs homogènes.

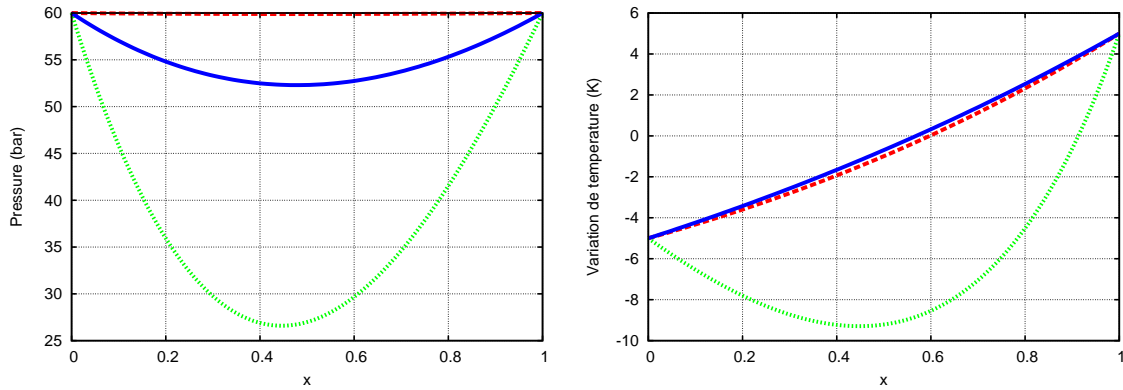


FIGURE I.30 – Profils de pression et de variation de température  $T=175\text{K}$  (—),  $T=155\text{K}$  (—),  $T=135\text{K}$  (—).

ce point, on peut se donner un réacteur homogène qui contient initialement une moitié d'oxygène à  $T_1 = 150\text{ K}$  à la pression de  $P_1 = 6,0\text{ MPa}$  et une autre moitié constituée d'oxygène à  $T_2 = 150\text{ K}$  également à une pression  $P_2 = 6,0\text{ MPa}$ . On choisit de représenter les fluides à l'aide d'une équation d'état de type SRK. L'état initial donne donc  $\rho_1 = 0,6721\text{ kg.m}^{-3}$ ,  $\rho_1 e_1 = -19,46\text{ kJ.m}^{-3}$  et  $\rho_2 = 0,3656\text{ kg.m}^{-3}$ ,  $\rho_2 e_2 = -8,577\text{ kJ.m}^{-3}$ , après un mélange isochore et adiabatique la masse volumique finale est  $\rho = 0,5188\text{ kg.m}^{-3}$  et l'énergie volumique est  $\rho e = -14,02\text{ kJ.m}^{-3}$  ce qui correspond par inversion à de l'oxygène à une température de  $T = 146\text{ K}$  et une pression de  $P = 2,7\text{ MPa}$ . La température finale n'est donc pas comprise entre les deux températures initiales mais surtout la chute de pression ainsi calculée serait fatale à la stabilité de la plupart des codes de calculs.

Nous avons réalisé une étude paramétrique du problème sur la pression  $P$ , les températures  $T_1$ ,  $T_2$ , et  $\alpha$  la fraction volumique du fluide 1. Nous avons considéré un volume  $V_0$  contenant un volume  $V_1 = \alpha V_0$  d'oxygène à la température  $T_1 = T - 5\text{ K}$  et à la pression  $P = P_0$  et l'autre partie du volume  $V_2 = (1 - \alpha)V_0$  remplie par de l'oxygène à la température  $T_1 = T + 5\text{ K}$  et à la pression  $P = P_0$ . Cette situation initiale est schématisée sur la figure I.29.

Nous avons relevé pour chacun des cas les variations maximales de température et pression. La figure I.30 présente les profils de pression finale pour une pression initiale de 60 bar en fonction de la fraction volumique pour trois températures différentes. Il apparaît que les variations sont plus faibles lorsqu'un des volumes est négligeable par rapport à l'autre.

La figure I.31 présente l'évolution de la variation de pression maximale (par rapport à  $\alpha$ ) en fonction de la température pour une pression initiale de 60 bar. On retrouve les variations maximales à proximité de la température critique de l'oxygène qui font passer à des pressions largement subcritiques et correspondent en plus à des états instables thermodynamiquement.

La figure I.32 présente une carte des variations maximales de pression par rapport à la température et à la pression initiale. Les variations maximales se trouvent dans la zone qui serait le prolongement continu de la courbe de saturation de l'oxygène, là

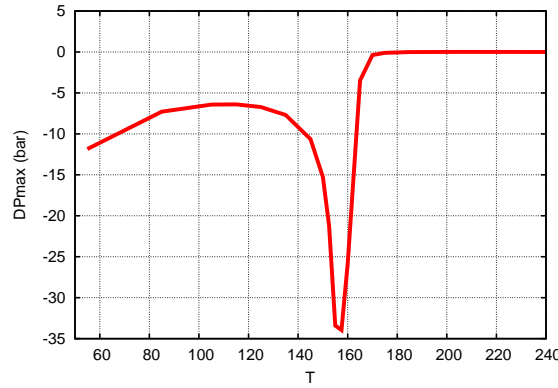


FIGURE I.31 – Variation maximale de pression en fonction de la température à pression fixée de 60 bar.

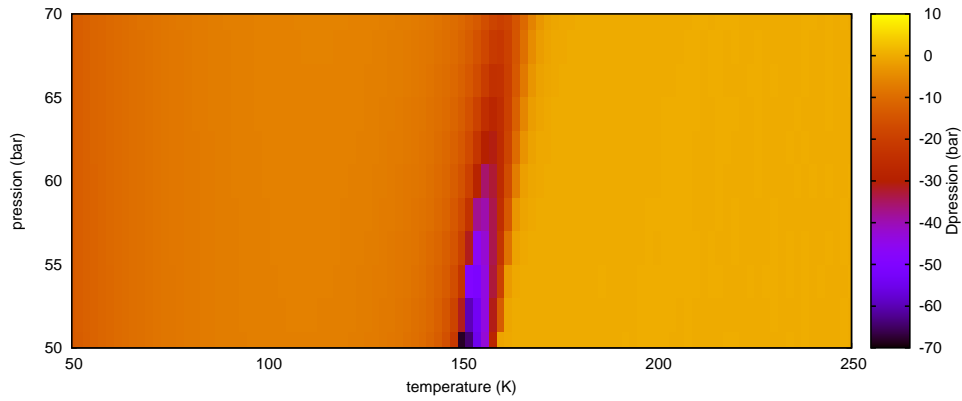


FIGURE I.32 – Variation maximale de pression en fonction de la température et de la pression.

où les non-linéarités thermodynamiques sont les plus fortes. Ceci est naturel puisque la courbe de saturation représente dans cet espace  $(P, T)$  la ligne de changement de phase où l'on trouve les instabilités physiques décrite dans la première partie de ce chapitre.

Ce problème purement numérique résulte uniquement de l'axiome de base des solveurs en volume fini à savoir que l'état de chaque cellule peut être considéré comme homogène. Il existe différentes solutions pour résoudre cette difficulté, on peut en donner ici une liste non exhaustive. La première consiste à limiter le pas de temps du calcul de manière à ne jamais se retrouver dans une situation avec des volumes comparables entre le froid et le chaud. Cette option ne modifie pas la physique mais peut augmenter considérablement le coût du calcul. Une seconde option consiste à modifier localement la thermodynamique de manière à limiter les non-linéarités. Une troisième solution consiste à limiter les variations spatiales des grandeurs thermodynamique en augmentant par exemple la diffusion. Ces méthodes ne sont pas exclusives et il peut être nécessaire d'utiliser une combinaison des différentes solutions pour obtenir un compromis entre le coût de calcul et la bonne représentation

des phénomènes physiques.

## I.4 Conclusion

Une loi d'état cubique de type Soave-Redlich-Kwong permet de représenter de façon satisfaisante le comportement des fluides denses, en particulier en vue d'application de combustion transcritique. L'analyse de la stabilité et des équilibres de mélanges binaires à l'aide d'une équation d'état SRK a mis en évidence des zones instables thermodynamiquement. Ces zones sont rencontrées lors de la transition liquide-vapeur dans le cas subcritique mais également de façon moins connue en régime transcritique lors du mélange d'ergols froids ou quand l'eau diffuse vers l'oxygène froid. Il est naturel de s'attendre à des perturbations dans les simulations numériques quand des instabilités thermodynamiques apparaissent dans le calcul.

Par ailleurs, on rencontre dans les simulations des instabilités qui sont de nature purement numérique. Il existe en effet de fortes non-linéarités dans la thermodynamique au voisinage des zones instables thermodynamiquement. Ces non-linéarités si elles ne sont pas prises en compte lors du passage des variables conservatives extensives vers les variables naturelles conduit à de fortes oscillations de pression. L'amplitude de ces oscillations peut être critique dans le cadre de calculs instationnaires sur des maillages raffinés. L'un des objectifs de cette thèse est de mettre en place une méthode adaptée à cette problématique de manière à réaliser des simulations aux grandes échelles.





# Transport non idéal et instabilités

---

Nous avons vu au chapitre précédent comment une loi d'état cubique permet de modéliser fidèlement les propriétés thermodynamiques d'un fluide dense à partir d'un nombre réduit de paramètres macroscopiques et de constantes spécifiques pour chaque corps purs. Il a aussi été mis en évidence l'existence de domaines où le fluide est thermodynamiquement instable ce qui se traduit par l'apparition de plusieurs phases à l'équilibre. Cependant, la description réduite aux simples grandeurs macroscopiques de pression et température ne donne pas d'indication sur les processus spatio-temporels d'apparition des différentes phases.

L'objectif de ce chapitre est de présenter des flux de diffusion cohérents avec cette thermodynamique non idéale des gaz denses, puis, de mettre en évidence les conséquences d'une instabilité thermodynamique du fluide et l'évolution spatio-temporelle d'un mélange. Différentes approches ont été utilisées pour déterminer la forme des flux de diffusion intervenant dans les équations de transport des fluides denses. Ces différentes méthodes ont abouti à des expressions analogues reliant les flux de diffusion à des variations locales des grandeurs entropiques. Pour certaines méthodes, ce résultat était prévisible car elles reposent sur des hypothèses initiales proches de l'entropie. La thermodynamique hors équilibre de Keizer [Kei87] par exemple part de considération sur les processus microscopiques pour remonter aux flux macroscopiques. L'entropie s'introduit donc naturellement lors de changement d'échelle. Pour d'autres, le second principe de la thermodynamique qui prévoit la croissance de l'entropie guide les conclusions comme pour la thermodynamique des processus irréversibles de Meixner [Mei41, Mei43], Prigogine [Pri47, Pri67] et De Groot et Mazur [DGM84]. Enfin certaines consistent en une extension de la théorie cinétique des gaz d'Enskog-Thorne, comme celles développées par Van Beijeren et Ernst [VBE73a, VBE73b] ou Kurochkin *et al* [KMT84] et aboutissent également à des formulations similaires.

La première partie de ce chapitre sera donc consacrée aux équations de conservation d'un système fluide. Nous présenterons en particulier, les flux de diffusion non idéaux et les termes de production chimique découlant d'une thermodynamique non



idéale. L'étude asymptotique de ces flux dans le cadre des gaz dilués sera également présentée de manière à vérifier que cette formulation dégénère bien vers une formulation usuelle adaptée aux gaz parfaits. Une fois cette jonction réalisée on pourra alors relier les coefficients apparaissant dans les flux non idéaux aux coefficients de transport classiques.

Nous nous intéresserons ensuite à la détermination des coefficients de transport dans le cadre de fluides denses. De manière générale, ces derniers sont construits à partir de l'étude des coefficients du gaz parfait et de corrélations empiriques pour les étendre à l'ensemble du domaine thermodynamique. Les différentes corrélations utilisées dans la suite de cette thèse seront donc présentées dans une seconde partie.

Enfin, dans une troisième partie, après avoir déterminé la forme des équations de conservation et l'expression des coefficients de transport, le modèle d'un mélange binaire sera présenté. Ce dernier permet une résolution analytique de l'expression des flux d'espèces ce qui permettra d'illustrer de façon simple le lien entre l'instabilité locale thermodynamique et les flux de diffusion. Une simulation numérique d'une couche de mélange autosimilaire monodimensionnelle sera réalisée dans une quatrième partie pour illustrer l'impact des non-idéalités. Nous conclurons par l'étude d'une couche de mélange bidimensionnelle dans une cinquième partie.

## II.1 Équations des fluides non idéaux

La formulation générale des équations de conservation ne dépend pas du fluide étudié. Par contre, l'expression des flux de diffusion et les termes de production chimique sont régis par des considérations entropiques. En accord avec le second principe de la thermodynamique, lorsqu'un milieu est non-homogène, des flux se mettent en place de manière à relaxer vers un état homogène qui maximise l'entropie.

### II.1.1 Équations de conservation

L'évolution générale d'un mélange non idéal est régi par des lois de conservation de la masse des espèces, de la quantité de mouvement et de l'énergie totale. La conservation de la masse totale peut s'écrire

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (\text{II.1})$$

où  $\rho = 1/v$  est la masse volumique et  $\mathbf{v}$  la vitesse moyenne locale du fluide. La conservation de la masse de chaque espèces peut s'écrire

$$\partial_t (\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho Y_i \mathbf{v}) = -\nabla \cdot \mathcal{J}_i + M_i \dot{\omega}_i, \quad 1 \leq i \leq n^e, \quad (\text{II.2})$$

où  $n^e$  le nombre d'espèces,  $\mathcal{J}_i$  est le flux de diffusion,  $M_i$  la masse molaire et  $\dot{\omega}_i$  le taux de production molaire de la  $i$ ème espèce. Les flux de diffusions  $\mathcal{J}_i$  et les termes sources chimiques vérifient

$$\sum_{i=1}^{n^e} \mathcal{J}_i = 0, \quad (\text{II.3})$$

$$\sum_{i=1}^{n^e} M_i \dot{\omega}_i = 0. \quad (\text{II.4})$$

Par conséquent, en sommant les équations de conservation de la masse des différentes espèces, on obtient une équation pour  $\sum Y_i$  et en s'appuyant sur les conditions aux limites on peut vérifier que la somme des fractions massiques est égale à  $\sum Y_i = 1$ . La conservation de la quantité de mouvement peut se mettre sous la forme

$$\partial_t(\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) = -\nabla \cdot \mathbf{\Pi} \quad (\text{II.5})$$

où  $\mathbf{\Pi}$  est le tenseur symétrique de pression. Et la conservation de l'énergie totale donne

$$\partial_t(\rho E) + \nabla \cdot (\rho E \mathbf{v}) = -\nabla \cdot (\mathbf{Q} + \mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{v}) \quad (\text{II.6})$$

où l'énergie massique totale est donnée par  $E = e + 1/2|\mathbf{v}|^2$  et  $\mathbf{Q}$  est le flux total de chaleur.

### II.1.2 Modélisation des flux de diffusion

Il existe différentes approches pour modéliser les flux de diffusion dans le cadre des fluides denses. Il existe des théories cinétiques adaptées de la théorie de Ernst-Beijeren aux fluides denses par Kurochkin [KMT84] qui s'appuient sur une description statistique des particules comme des sphères dures et de leur comportement en prenant en compte des forces intermoléculaires. On peut également mentionner la thermodynamique statistique hors équilibre introduite par Keizer [Kei87] qui modélise les échanges d'énergie et de masse par des processus élémentaires qui sont pilotés par des considérations entropiques et en particulier par les gradients des dérivées partielles de l'entropie  $\partial_\xi s$  dans le jeu de variables  $(v, e, Y_1, \dots, Y_{n^e})$  où  $v$  est le volume massique du fluide,  $e$  l'énergie interne massique et les  $Y_i$  sont les fractions massiques des espèces. Enfin, on trouve des approches plus globales, comme la théorie des phénomènes irréversibles [DGM84], qui s'appuient sur la formulation générale des équations de transport pour exprimer l'équation de transport de l'entropie et en particulier son terme source. Ce dernier, en accord avec le second principe, doit toujours être positif. On peut ainsi en déduire une forme générale des flux de diffusion.

Ces différentes façons d'aborder le problème, détaillées en annexes, conduisent à des résultats similaires. On peut ainsi écrire les flux de diffusion sous la forme

$$\mathcal{J}_i = - \sum_{k=1}^{n^e} L_{i,k} \nabla \left( \frac{g_k}{T} \right) - L_{i,e} \nabla \left( -\frac{1}{T} \right), \quad 1 \leq i \leq n^e \quad (\text{II.7})$$

$$\mathbf{Q} = - \sum_{k=1}^{n^e} L_{e,k} \nabla \left( \frac{g_k}{T} \right) - L_{e,e} \nabla \left( -\frac{1}{T} \right), \quad (\text{II.8})$$

$$\mathbf{\Pi} = P \mathbf{I} - \boldsymbol{\tau}, \quad (\text{II.9})$$

où  $\boldsymbol{\tau}$  est le tenseur des contraintes visqueuses évalué à partir des viscosités de cisaillement  $\eta$  et volumique  $\hat{\kappa}$ .

$$\boldsymbol{\tau} = (\hat{\kappa} - \frac{2}{3}\eta)\nabla \cdot \mathbf{v} \mathbf{I} + \eta(\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^t), \quad (\text{II.10})$$

On rappelle que les dérivées partielles de l'entropie sont  $\partial_e s = 1/T$  et  $\partial_{Y_i} s = -g_i/T$  où les  $g_i$  sont les potentiels chimiques des espèces. Ce sont donc ces dérivées que l'on retrouve dans les expressions des flux (II.7) et (II.8). La matrice de Keizer  $\mathbf{L} = (L_{i,j})_{i,j}$  est symétrique et semi-définie positive de noyau  $\mathbb{R}(1, \dots, 1, 0)^t$

$$\sum_{k=1}^{n^e} L_{i,k} = 0, \quad 1 \leq i \leq n^e + 1 \quad (\text{II.11})$$

et garantit une production d'entropie, due aux flux de diffusion et de chaleur, positive.

Cependant les différentes approches manquent de certaines informations pour pouvoir donner immédiatement les coefficients de la matrice  $\mathbf{L}$ . La thermodynamique hors équilibre nécessiterait une parfaite connaissance des mécanismes élémentaires pour exprimer les termes mais donne quand même les propriétés de symétrie de la matrice de Keizer. Tandis que la thermodynamique des processus irréversibles ne reposant que sur la positivité du terme source d'entropie permet d'accéder aux flux qu'à des constantes près qu'elle ne peut pas déterminer.

Pour identifier les coefficients de la matrice, on peut reformuler les flux de diffusion sous une forme analogue aux flux de diffusion classiques en fonction des gradients dans le jeu de variables  $(P, T, X_1, \dots, X_{n^e})$ . On peut tout d'abord développer les variations des potentiels chimiques dans ce nouveau jeu de variables :

$$\begin{aligned} d\left(\frac{g_i}{T}\right) &= \frac{1}{T}dg_i + g_id\frac{1}{T} \\ &= \frac{1}{T}\left(\bar{\partial}_P g_i dP + \bar{\partial}_T g_i dT + \sum_{k=1}^{n^e} \bar{\partial}_{Y_k} g_i dY_k\right) - \frac{g_i}{T^2}dT \\ &= \frac{1}{T}\left(v_i dP - s_i dT + \sum_{k=1}^{n^e} RT\bar{\Lambda}_{ik} dY_k\right) - \frac{g_i}{T^2}dT \\ &= \frac{v_i}{T}dP + \sum_{k=1}^{n^e} R\bar{\Lambda}_{ik} dY_k - \frac{h_i}{T^2}dT \\ &= \frac{v_i}{T}dP + \sum_{k=1}^{n^e} R\bar{\Lambda}_{ik} \sum_{l=1}^{n^e} \left(\frac{\partial Y_k}{\partial X_l}\right) dX_l - \frac{h_i}{T^2}dT, \end{aligned}$$

où  $v_i$ , est le volume massique spécifique de l'espèce  $i$ ,  $Y_k$  sa fraction massique,  $X_k$  sa fraction molaire et  $h_i$  son enthalpie spécifique. La matrice  $\bar{\Lambda}$  définie par

$\bar{\Lambda}_{kl} = \bar{\partial}_{Y_k} g_l / RT = \bar{\partial}_{Y_l} g_k / RT$  est intimement liée aux problèmes de stabilité thermodynamique étudiés au chapitre précédent. En introduisant cette nouvelle expression dans les flux de diffusion d'espèce (II.7) et de chaleur (II.8), on trouve leur formulation équivalente en terme de gradient des variables  $(P, T, X_1, \dots, X_{n^e})$

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_i = & \sum_{k=1}^{n^e} -L_{i,k} \left( \frac{v_k}{T} \nabla P + \sum_{l=1}^{n^e} R \bar{\Lambda}_{kl} \sum_{p=1}^{n^e} \left( \frac{\partial Y_l}{\partial X_p} \right) \nabla X_p \right) \\ & + \left( L_{i,e} - \sum_{k=1}^{n^e} L_{i,k} h_k \right) \frac{\nabla T}{T^2}, \quad 1 \leq i \leq n^e \end{aligned} \quad (\text{II.12})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{Q} = & \sum_{k=1}^{n^e} -L_{e,k} \left( \frac{v_k}{T} \nabla P + \sum_{l=1}^{n^e} R \bar{\Lambda}_{kl} \sum_{p=1}^{n^e} \left( \frac{\partial Y_l}{\partial X_p} \right) \nabla X_p \right) \\ & + \left( L_{e,e} - \sum_{k=1}^{n^e} L_{e,k} h_k \right) \frac{\nabla T}{T^2}, \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

On peut introduire  $\nabla(\mu_i)_T$  le gradient à température fixée des potentiels chimiques molaires adimensionnés  $\mu_i$  définis par  $\mu_i = M_i g_i / RT$

$$\nabla(\mu_k)_T = \frac{M_k}{R} \left( \frac{v_k}{T} \nabla P + \sum_{l=1}^{n^e} R \bar{\Lambda}_{kl} \sum_{p=1}^{n^e} \left( \frac{\partial Y_l}{\partial X_p} \right) \nabla X_p \right), \quad (\text{II.14})$$

pour réécrire les flux sous une forme voisine de celle de de Groot et Mazur [DGM84].

$$\mathcal{J}_i = \sum_{k=1}^{n^e} -\frac{R L_{i,k}}{M_k} \nabla(\mu_k)_T + \left( L_{i,e} - \sum_{k=1}^{n^e} L_{i,k} h_k \right) \frac{\nabla T}{T^2}, \quad 1 \leq i \leq n^e \quad (\text{II.15})$$

$$\mathcal{Q} = \sum_{k=1}^{n^e} -\frac{R L_{e,k}}{M_k} \nabla(\mu_k)_T + \left( L_{e,e} - \sum_{k=1}^{n^e} L_{e,k} h_k \right) \frac{\nabla T}{T^2}, \quad (\text{II.16})$$

L'expression (II.14) se simplifie dans le cas limite des gaz dilués. Dans cette situation, on trouve en effet que les volumes massiques spécifiques peuvent se réécrire

$$v_i = \frac{RT}{M_i P}, \quad 1 \leq i \leq n^e, \quad (\text{II.17})$$

et que le terme en facteur des gradients de fraction molaire peut se simplifier

$$\sum_{l=1}^{n^e} \bar{\Lambda}_{kl} \sum_{p=1}^{n^e} \left( \frac{\partial Y_l}{\partial X_p} \right) = \frac{\delta_{kp}}{M_k X_k} - \frac{1}{M}, \quad 1 \leq i \leq n^e. \quad (\text{II.18})$$

Au final pour un gaz parfait les flux peuvent s'écrire

$$\mathcal{J}_i = \sum_{k=1}^{n^e} -L_{i,k} \frac{R}{M_k} \left( \frac{\nabla P}{P} + \frac{\nabla X_k}{X_k} \right) + \left( L_{i,e} - \sum_{k=1}^{n^e} L_{i,k} h_k \right) \frac{\nabla T}{T^2}, \quad 1 \leq i \leq n^e, \quad (\text{II.19})$$

$$\mathcal{Q} = \sum_{k=1}^{n^e} -L_{e,k} \frac{R}{M_k} \left( \frac{\nabla P}{P} + \frac{\nabla X_k}{X_k} \right) + \left( L_{e,e} - \sum_{k=1}^{n^e} L_{e,k} h_k \right) \frac{\nabla T}{T^2}, \quad (\text{II.20})$$

Ces expressions possèdent des formes analogues aux équations de diffusion dans le formalisme usuel. Les flux idéaux qu'on notera avec un exposant  $^{id}$  sont en effet donnés par

$$\mathcal{J}_i^{id} = -\rho Y_i \sum_{k=1}^{n^e} D_{i,k} \left( \frac{X_i}{P} \nabla P + \nabla X_k + \frac{\chi_k}{T} \nabla T \right), \quad 1 \leq i \leq n^e. \quad (\text{II.21})$$

$$\mathcal{Q}^{id} = \sum_{k=1}^{n^e} \left( h_k + \frac{RT}{X_k M_k} \chi_k \right) \mathcal{J}_k^{id} - \lambda \nabla T, \quad (\text{II.22})$$

où  $\mathbf{D}$  est la matrice de diffusion multiespèces,  $\chi_i$  le facteur thermodiffusif de la  $i$ -ème espèce et  $\lambda$  la conductivité thermique du mélange.

On peut donc identifier directement terme à terme les coefficients entre les deux jeux d'équations ce qui permet de déterminer l'expression des coefficients de la matrice  $\mathbf{L}$

$$\begin{aligned} L_{i,j} &= L_{j,i} = \rho \frac{M}{R} Y_i D_{i,j} Y_j, \quad 1 \leq i, j \leq n^e, \\ L_{i,e} &= L_{e,i} = \rho \sum_j Y_i D_{i,j} \left( T \chi_j + \frac{M}{R} Y_j h_j \right), \quad 1 \leq i \leq n^e, \\ L_{e,e} &= \lambda T^2 + \rho \frac{R}{M} \sum_{i,j} \left( T \chi_i + \frac{M}{R} Y_i h_i \right) D_{i,j} \left( T \chi_j + \frac{M}{R} Y_j h_j \right). \end{aligned}$$

Pour avoir l'expression générale de la matrice de Keizer  $\mathbf{L}$ , on fait l'hypothèse que la formulation en fonction des coefficients de transport en limite gaz parfait reste valide dans tout le domaine thermodynamique admissible à condition d'utiliser des corrélations haute-pression pour les différents coefficients de transport.

### II.1.3 Modélisation des termes sources chimiques

Les phénomènes de combustion sont bien évidemment des phénomènes réactifs que l'on peut décrire par un jeu de  $n^r$  réactions chimiques réversibles élémentaires faisant intervenir les différentes espèces. Ces réactions peuvent s'écrire sous la forme

$$\sum_{i=1}^{n^e} \nu_{ij}^d \mathfrak{M}_i \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{n^e} \nu_{ij}^r \mathfrak{M}_i, \quad 1 \leq j \leq n^r \quad (\text{II.23})$$

où  $\nu_{ij}^d$  et  $\nu_{ij}^r$  sont les coefficients stœchiométriques directs et retours associés à la  $i$ ème espèce dans la  $j$ ème réaction tandis que  $\mathfrak{M}_i$  représente la  $i$ ème espèce. Le taux d'avancement  $\tau_j$  associé à la  $j$ ème réaction chimique peut être déduit des potentiels chimiques des différentes espèces à partir de considérations issues de la thermodynamique des processus irréversibles ou de la thermodynamique hors équilibre [Mar10, Kei87]

$$\tau_j = \mathcal{K}_j \left[ \exp \left( \sum_{i=1}^{n^e} \nu_{ij}^d \frac{M_i g_i}{RT} \right) - \exp \left( \sum_{i=1}^{n^e} \nu_{ij}^r \frac{M_i g_i}{RT} \right) \right] \quad (\text{II.24})$$

Le taux de production molaire de la  $i$ ème espèce s'exprime comme la résultante des différentes réactions

$$\dot{\omega}_i = \sum_{k=1}^{n^r} (\nu_{ik}^d - \nu_{ik}^r) \tau_k. \quad (\text{II.25})$$

## II.2 Évaluation des coefficients de transport

L'évaluation des coefficients de transport haute pression repose sur la connaissance des coefficients de transport dans la limite des gaz parfaits et sur l'ajout de termes tenant compte d'effets non idéaux s'annulant dans la limite des gaz parfaits. Les coefficients de transport dans la limite des gaz parfaits seront évalués grâce à la bibliothèque optimisée EGLIB [EG94, EG95, EG96, EG]. On pourra trouver une revue détaillée des différentes corrélations haute pression proposées dans la littérature dans la thèse de L. Matuszewski [Mat11] qui les a implémentées dans une version haute pression de EGLIB. Et on ne présentera ici que les modèles effectivement utilisés dans cette thèse.

### II.2.1 Coefficients de transport de masse

Les coefficients de transport de masse  $L_{i,j}$ ,  $1 \leq i, j \leq n^e$  nécessitent l'évaluation des coefficients de diffusion multiespèces  $D_{i,j}$  qui sont obtenus par inversion de la matrice de Stefan-Maxwell  $\Delta$  définie par :

$$\begin{cases} \Delta_{ij} = -\frac{X_i X_j}{D_{ij}^B}, & i \neq j, \\ \Delta_{ii} = \sum_{i \neq j} \frac{X_i X_j}{D_{ij}^B}, \end{cases} \quad (\text{II.26})$$

où les  $D_{ij}^B$  sont les coefficients de diffusion binaire.

La matrice  $\mathbf{D}$  est ainsi l'unique matrice ( $n^e \times n^e$ ) vérifiant

$$\begin{cases} \mathbf{D} \Delta \mathbf{D} &= \mathbf{D}, \\ \Delta \mathbf{D} \Delta &= \Delta, \\ R(\mathbf{D}) &= \mathbf{Y}^\perp, \\ N(\mathbf{D}) &= \mathbb{R} \mathbf{Y}, \end{cases} \quad (\text{II.27})$$

Une conséquence de ce système d'équation est

$$\Delta \mathbf{D} = \mathbb{1} - Y \otimes U, \quad (\text{II.28})$$

qui permet d'obtenir une solution approchée de  $\mathbf{D}$ . Les principales corrélations pour le transport de masse des gaz denses consistent en une modification des coefficients de diffusion binaire par rapport à la formulation  $D_{ij}^{B,KT}$  obtenue par la théorie cinétique des gaz dilués de Chapman-Enskog :

$$D_{ij}^{B,KT} = \left( \frac{k_B T}{2\pi m_{ij}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{3}{8n\sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(1,1)*}} \quad (\text{II.29})$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $m_{ij}$  la masse moléculaire réduite,  $\sigma_{ij}$  le diamètre moléculaire de collision et  $\Omega_{ij}^{(1,1)*}$  est une intégrale de collision réduite dépendant du potentiel intermoléculaire. Le potentiel d'interaction entre des molécules  $i$  et  $j$  peut être représenté par un potentiel de Lennard-Jones,  $V_{ij}$

$$V_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij} \left( (\sigma_{ij}/r)^{12} - (\sigma_{ij}/r)^6 \right), \quad (\text{II.30})$$

où  $r$  est la distance entre molécules,  $\epsilon_{ij}$  est la profondeur du potentiel d'interaction et  $\sigma_{ij}$  le diamètre de collision entre ces types de molécules. Les masses, diamètres moléculaires et profondeurs du potentiel intermoléculaire de mélanges binaires sont estimés à l'aide des relations :

$$\begin{cases} \epsilon_{ij} &= \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}, \\ \sigma_{ij} &= \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \\ m_{ij} &= \frac{m_i m_j}{m_i + m_j}. \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

L'intégrale de collision réduite peut être approchée par l'expression

$$\Omega_{ij}^{(1,1)*} = \frac{A_{LJ}}{(T^*)^{B_{LJ}}} + \frac{C_{LJ}}{\exp(D_{LJ}T^*)} + \frac{E_{LJ}}{\exp(F_{LJ}T^*)} + \frac{G_{LJ}}{\exp(H_{LJ}T^*)}, \quad (\text{II.32})$$

dont les coefficients sont donnés dans le tableau II.1 et où la température est adimensionnée comme :

$$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon_{ij}}. \quad (\text{II.33})$$

TABLE II.1 – Coefficients de l'intégrale de collision  $\Omega_{ij}^{(1,1)*}$  d'un gaz de Lennard-Jones.

$A_{LJ}$	$B_{LJ}$	$C_{LJ}$	$D_{LJ}$	$E_{LJ}$	$F_{LJ}$	$G_{LJ}$	$H_{LJ}$
1, 06036	0, 15610	0, 19300	0, 47653	1, 03587	1, 52996	1, 76474	3, 89411

Pour réduire le coût de calcul de l'intégrale de collision on peut également utiliser une forme approchée comme une fraction rationnelle du logarithme de la température réduite :

$$\Omega_{ij}^{(1,1)*} = \left[ \sum_{k=0}^7 a_k^{\text{LJ}} (\ln T^*)^k \right]^{-1}, \quad (\text{II.34})$$

dont les coefficients  $a_k^{\text{LJ}}$  sont donnés par le tableau II.2.

TABLE II.2 – Coefficients du développement en fraction rationnelle logarithmique de l'intégrale de collision  $\Omega_{ij}^{(1,1)*}$  d'un gaz de Lennard-Jones.

$a_0^{\text{LJ}}$	$a_1^{\text{LJ}}$	$a_2^{\text{LJ}}$	$a_3^{\text{LJ}}$
0,696946	0,782024	0,0702902	-0,416917
$a_4^{\text{LJ}}$	$a_5^{\text{LJ}}$	$a_6^{\text{LJ}}$	$a_7^{\text{LJ}}$
0,21683	0,0398781	-0,0487502	0,00863304

Cette approche a été étendue aux mélanges de fluides denses composés de particules considérées comme des sphères dures. Cela implique différentes modifications proposées par Beijeren et Ernst [VBE73a, VBE73b] puis Kurochkin *et al.* [KMT84]. Sous cette hypothèse, les coefficients de diffusion binaires peuvent s'écrire comme

$$D_{i,j}^{\text{bin}} = \frac{1}{\varkappa_{ij}} D_{i,j}^{\text{binKT}}, \quad (\text{II.35})$$

où  $1/\varkappa_{ij}$  est un facteur d'encombrement qui peut s'écrire [KMT84]

$$\varkappa_{ij} = 1 + \sum_{k=1}^{n^e} \mathbf{n}_k a_{ij}^k, \quad (\text{II.36})$$

avec  $\mathbf{n}_k$  la concentration moléculaire de l'espèce  $k$  et les  $a_{ij}^p$  évalués à partir des diamètres moléculaires de collision  $\sigma_{ij}$  comme

$$a_{ij}^p = \frac{\pi}{12} [8(\sigma_{ip}^3 + \sigma_{jp}^3) - 6(\sigma_{ip}^2 + \sigma_{jp}^2)\sigma_{ij} - 3(\sigma_{ip}^2 - \sigma_{jp}^2)^2 \sigma_{ij}^{-1} + \sigma_{ij}^3]. \quad (\text{II.37})$$

D'autres formulations ont été proposées par Takahashi [Tak74], Leahy-Dios et Firoozabadi [LDF07], ou encore Harstad et Bellan [HB04] qui reposent en grande partie sur des interpolations de données expérimentales.

## II.2.2 Coefficients de transport de quantité de mouvement

Les flux de diffusion de quantité de mouvement reposent sur deux phénomènes physiques. Le premier fait le lien entre l'énergie cinétique de translation d'une particule et ses niveaux d'énergie interne liés aux énergies de rotation et de vibration. Ces phénomènes sont traduits à travers la viscosité volumique  $\hat{\kappa}$ . Dans les cas de gaz parfaits monoatomiques, la viscosité volumique est nulle et il existe très peu



de corrélation pour les gaz denses. On utilisera donc les valeurs issues de la théorie cinétique des gaz calculées par inversion de systèmes linéaires avec la bibliothèque optimisée EGLIB. La viscosité volumique est typiquement de la forme

$$\hat{\kappa}^{\text{KT}} = \frac{RP}{c_v^2} \sum_{k=1}^{n^e} X_k c_k^{\text{int}} \tau_k^{\text{int}} \quad (\text{II.38})$$

où  $c_k^{\text{int}}$  représente la capacité calorifique interne et  $\tau_k^{\text{int}}$  un temps moyen de relaxation de cette énergie. Dans le cadre de flamme à faible nombre de Mach,  $\text{Ma}$ , l'impact de ce coefficient peut être considéré comme négligeable car n'étant que d'ordre  $\text{O}(\text{Ma}^2)$  [BGDG08].

Le deuxième terme du flux de quantité de mouvement concerne les échanges entre particules voisines et est modélisé par la viscosité de cisaillement  $\eta$ . La théorie cinétique des gaz permet de déduire une viscosité de cisaillement dans le cadre des basses pressions. La dérivation de Chapman-Enskog présentée par Chapman et Cowling [CC70] donne pour un gaz pur  $i$

$$\eta_i^{\text{KT}} = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi m_i k_B T}}{\pi \sigma_i^2 \Omega_{ij}^{(2,2)*}}, \quad (\text{II.39})$$

où  $\sigma_i$  est le diamètre moléculaire de l'espèce  $i$  utilisé dans le potentiel de Lennard-Jones,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $\Omega_{ij}^{(2,2)*}$  une intégrale de collision réduite dépendant de la forme du potentiel d'interaction intermoléculaire. Dans le cas d'un gaz de Lennard-Jones cette intégrale est donnée par

$$\Omega_{ij}^{(2,2)*} = \frac{A_{\text{LJ}}}{(T^*)^{B_{\text{LJ}}}} + \frac{C_{\text{LJ}}}{\exp(D_{\text{LJ}} T^*)} + \frac{E_{\text{LJ}}}{\exp(F_{\text{LJ}} T^*)}, \quad (\text{II.40})$$

avec  $T^*$  la température réduite donnée par  $T^* = k_B T / \epsilon_{ii}$ , et les coefficients donnés dans le tableau II.3.

TABLE II.3 – Paramètres pour l'intégrale de collision

$A_{\text{LJ}}$	$B_{\text{LJ}}$	$C_{\text{LJ}}$	$D_{\text{LJ}}$	$E_{\text{LJ}}$	$F_{\text{LJ}}$
1,16145	0,14874	0,52487	0,77320	2,16178	2,43787

Pour l'évaluation des coefficients haute pression, nous avons opté pour l'approche des états correspondants de Ely et Hanley [EH81]. Cette option a été préférée à la modélisation proposée par Chung [CALS88] qui pose problème avec le facteur acentrique négatif de l'hydrogène [Mat11]. La modélisation de Ely et Hanley repose sur la possibilité de déduire les différentes viscosités de cisaillement à partir d'une espèce de référence et des paramètres adimensionnés permettant de caractériser les différentes espèces. La viscosité de cisaillement  $\eta_m$  d'un mélange équivalentm peut alors s'écrire

$$\eta_m(\rho, T) = \eta_0(\rho_0, T_0) F_\eta, \quad (\text{II.41})$$

où  $\eta_0$  correspond à la viscosité du fluide référence et le paramètre  $F_\eta$  est donné par

$$F_\eta = \left(\frac{M_m}{M_0}\right)^{\frac{1}{2}} f_{m,0}^{\frac{1}{2}} h_{m,0}^{-\frac{2}{3}}. \quad (\text{II.42})$$

Les paramètres  $f_{m,0}$  et  $h_{m,0}$  d'un mélange sont évalués à partir des paramètres des espèces pures  $f_{i,0}$  et  $h_{i,0}$  qui sont des constantes définies à partir des grandeurs critiques et des facteurs acentriques des deux espèces considérées et permettent de relier la température et la masse volumique  $T$  et  $\rho$  aux température et masse volumique de référence  $T_0$  et  $\rho_0$  par la relation

$$\begin{cases} T &= f_{i,0} T_0, \\ \rho &= \frac{\rho_0 M_0}{h_{i,0} M_i}. \end{cases} \quad (\text{II.43})$$

Dans le cas d'espèces pure les facteurs  $f_{i,0}$  et  $h_{i,0}$  sont donnés par

$$\begin{cases} f_{i,0} &= \frac{T_{c,i}}{T_{c,0}} \left[ 1 + (f_{a,i} - f_{a,0}) \left( a_1 + b_1 \ln T_i^+ + (c_1 + \frac{d_1}{T_i^+})(\theta_i^+ - 0,5) \right) \right], \\ h_{i,0} &= \frac{M_0}{M_i} \frac{v_{c,i}}{v_{c,0}} \frac{Z_{c,0}}{Z_{c,i}} \left[ 1 + (f_{a,i} - f_{a,0}) (a_2(\theta_i^+ + b_2) + c_2(\theta_i^+ + d_2) \ln T_i^+) \right] \end{cases} \quad (\text{II.44})$$

avec, les coefficients regroupés dans le tableau II.4, et pour  $T_i^+$  et  $\theta_i^+$ , les variables bornées

$$\begin{cases} T_i^+ &= \min[2, \max[T_i^*, 0, 5]], \\ \theta_i^+ &= \min[2, \max[\theta_i^*, 0, 5]]. \end{cases} \quad (\text{II.45})$$

où la température réduite est donnée par  $T_i^* = k_B T / \epsilon_{ii}$  et le volume réduit par  $\theta_i^* = v_i / v_{c,i}$

TABLE II.4 – Coefficients des facteurs de forme pour les C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> paraffines.

$a_1 = 0,090569$	$a_2 = 0,394901$
$b_1 = -0,862762$	$b_2 = -1,023545$
$c_1 = 0,316636$	$c_2 = -0,932813$
$d_1 = -0,465684$	$d_2 = -0,754639$

Pour la viscosité, le fluide référence choisi par les auteurs est le méthane pour lequel ils proposent une expression de la viscosité en micro Poise selon la corrélation

$$\eta_0(\rho_0, T_0) = \eta_1(T_0) + \eta_2(T_0)\rho_0 + \eta_3(\rho_0, T_0), \quad (\text{II.46})$$

basée sur les fonctions

$$\begin{aligned} \eta_1(T_0) &= \sum_{k=1}^9 c_k T_0^{\frac{k-4}{3}}, \\ \eta_2(T_0) &= b_1 + b_2 [b_3 - \ln(\frac{T_0}{b_4})], \\ \eta_3(\rho_0, T_0) &= \exp(a_1 + \frac{a_2}{T_0}) [\exp(\rho_0^{0,1} (a_3 + \frac{a_4}{T_0^{\frac{3}{2}}}) + \rho_0^{0,5} (\frac{\rho_0}{\rho_c} - 1) (a_5 + \frac{a_6}{T_0} + \frac{a_7}{T_0^2})) - 1]. \end{aligned}$$

Dans les dernières expressions les masses volumiques sont évaluées en  $\text{g.cm}^{-3}$  et les températures en K avec les coefficients du méthane donné dans le tableau II.5.

TABLE II.5 – Paramètre pour l'évaluation de la viscosité du fluide de référence (méthane).

$i$	$a_i$	$b_i$	$c_i$
1	$-1,0239160427 \cdot 10^1$	1,6969859271	$2,907741307 \cdot 10^6$
2	$1,7422822961 \cdot 10^2$	$-1,3337234608 \cdot 10^{-1}$	$-3,312874033 \cdot 10^6$
3	$1,7460545674 \cdot 10^1$	1,4	$1,608101838 \cdot 10^6$
4	$-2,847638289 \cdot 10^3$	$1,68 \cdot 10^2$	$-4,331904871 \cdot 10^5$
5	$1,3368502192 \cdot 10^{-1}$		$7,062481330 \cdot 10^4$
6	$1,4207239767 \cdot 10^2$		$-7,116620750 \cdot 10^3$
7	$5,0020669720 \cdot 10^3$		$4,325174400 \cdot 10^2$
8			$-1,445911210 \cdot 10^1$
9			$2,037119479 \cdot 10^{-1}$

Les paramètres de mélange sont obtenus par des lois de mélange suivantes

$$\sigma_m^3 = \sum_{k=1}^{n^e} \sum_{l=1}^{n^e} X_k X_l \sigma_{kl}^3, \quad (\text{II.47})$$

$$\epsilon_m \sigma_m^3 = \sum_{k=1}^{n^e} \sum_{l=1}^{n^e} X_k X_l \epsilon_{kl} \sigma_{kl}^2, \quad (\text{II.48})$$

$$h_{m,0} = \sum_{k=1}^{n^e} \sum_{l=1}^{n^e} X_k X_l h_{kl,0}, \quad (\text{II.49})$$

$$f_{m,0} h_{m,0} = \sum_{k=1}^{n^e} \sum_{l=1}^{n^e} X_k X_l f_{kl,0} h_{kl,0}, \quad (\text{II.50})$$

$$M_m^{\frac{1}{2}} h_{m,0}^{\frac{4}{3}} f_{m,0}^{\frac{1}{2}} = \sum_{k=1}^{n^e} \sum_{l=1}^{n^e} X_k X_l M_{kl}^{\frac{1}{2}} h_{kl,0}^{\frac{4}{3}} f_{kl,0}^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{II.51})$$

$$h_{ij,0} = \frac{1}{8} (h_{i,0}^{\frac{1}{3}} + h_{j,0}^{\frac{1}{3}})^3, \quad (\text{II.52})$$

$$f_{ij,0} = (f_{i,0} f_{j,0})^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{II.53})$$

$$M_{ij} = 2 \frac{M_i M_j}{M_i + M_j}. \quad (\text{II.54})$$

### II.2.3 Coefficients de transport d'énergie

Nous avons choisi la corrélation proposée par Chung [CALS88] pour la modélisation de la conductivité thermique  $\lambda$ .

La conductivité thermique de la  $i$ -ème espèce dans la limite des gaz dilués est proposée sous une forme qui dépend explicitement de la viscosité de cisaillement de l'espèce  $\eta_i^0$

$$\lambda_i^0 = 7,452 \frac{\eta_i^0}{M_i} \Phi, \quad (\text{II.55})$$

En injectant directement les résultats obtenus par Chung et al. pour la viscosité de cisaillement dans l'expression de la conductivité thermique (II.55) on obtient

$$\lambda_i^0 = (198,89 \times 10^{-6}) \frac{\sqrt{T}}{\sigma_i^2 \Omega_{ii}^{(2,2)*} \sqrt{M_i}} \Phi F_c, \quad (\text{II.56})$$

où la masse molaire  $M_i$  de la  $i$ -ème espèce est exprimée en  $\text{g.mol}^{-1}$ , la température  $T$  en degré Kelvin, le paramètre de distance  $\sigma_i$  du potentiel intermoléculaire en Å. L'intégrale de collision réduite  $\Omega_{ii}^{(2,2)*}$  est ici complétée par rapport au gaz de Lennard-Jones (II.40) et prend la forme

$$\Omega_{ii}^{(2,2)*} = \frac{A_{\text{LJ}}}{(T^*)^{B_{\text{LJ}}}} + \frac{C_{\text{LJ}}}{\exp(D_{\text{LJ}} T^*)} + \frac{E_{\text{LJ}}}{\exp(F_{\text{LJ}} T^*)} + G(T^*)^{B_{\text{LJ}}} \sin(S(T^*)^W - H), \quad (\text{II.57})$$

où l'on conserve les valeurs des coefficients existants et où les nouveaux paramètres sont donnés par

$$\begin{cases} G &= -6,435 \times 10^{-4}, \\ H &= 7,27371, \\ S &= 18,0323, \\ W &= -0,76830. \end{cases} \quad (\text{II.58})$$

Dans l'expression (II.55),  $\Phi$  est une fonction dépendant du facteur acentrique  $f_{a,i}$  de l'espèce, de la chaleur massique à volume constant  $c_{v,i}$  et de la température réduite  $T^* = k_B T / \epsilon_{ii}$  comme

$$\Phi = 1 + \alpha \frac{0,215 + 0,28288\alpha - 1,061\beta + 0,26665Z}{0,6366 + \beta Z + 1,061\alpha\beta}, \quad (\text{II.59})$$

où les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $Z$  suivent les relations

$$\begin{cases} \alpha &= \frac{M_i c_{v,i}}{R} - \frac{3}{2}, \\ \beta &= 0,7862 - 0,7109 f_{a,i} + 1,3168 f_{a,i}^2, \\ Z &= 2,0 + 10,5 T^{*2}. \end{cases} \quad (\text{II.60})$$

La quantité  $F_c$  permet de prendre en compte la complexité du potentiel intermoléculaire par le biais du facteur acentrique  $f_{a,i}$ , du moment dipolaire réduit  $\mu_r$  et

d'un paramètre  $\kappa$  traduisant la possibilité d'établissement de liaison hydrogène au sein du fluide

$$F_c = 1 - 0,2756f_{a,i} + 0,059035\mu_{r,i}^4 + \kappa_i. \quad (\text{II.61})$$

où le moment dipolaire réduit est défini par

$$\mu_{r,i} = 131,3 \frac{\mu_i}{(\theta_c T_c)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{II.62})$$

expression dans laquelle le volume molaire critique est en  $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ , et le moment dipolaire  $\mu_{r,i}$  en Debye. Il est à noter que les grandeurs critiques sont ici reliées aux paramètres d'interaction moléculaires par les relations

$$\begin{cases} T_c &= 1,2593 \frac{\epsilon_{ii}}{k_B} \\ \sigma &= 0,809\theta_c^{\frac{1}{3}} \end{cases} \quad (\text{II.63})$$

Le tableau II.6 présente le paramètre de liaison hydrogène pour quelques composés.

TABLE II.6 – Paramètres de liaison hydrogène pour quelques espèces.

Composant	$\kappa$
methanol	0,215175
ethanol	0,174823
1-propanol	0,143453
2-propanol	0,143453
1-butanol	0,131671
2-methyl-1-propanol	0,131671
1-pentanol	0,121555
1-hexanol	0,114230
1-heptanol	0,108674
acide acétique	0,091549
eau	0,075908

## II.2.4 Coefficients de transport croisé Soret-Dufour

Les couplages entre flux d'espèces et flux d'énergie apparaissent dans les effets Soret et Dufour qui sont modélisés par l'intermédiaire des coefficients thermodiffusifs des espèces  $\chi_i$ . On trouve peu de corrélation haute pression pour ces coefficients. On pourra noter les expressions proposées par Kurochkin, Mararenko et Tirsii [KMT84] sous la forme

$$\chi_i^{\text{HP}} = \chi_i^{\text{KT}} + X_i \tilde{\chi}_i^{\text{Kur}}. \quad (\text{II.64})$$

Cependant la formulation proposée pour les coefficients  $\tilde{\chi}_i^{\text{Kur}}$  n'est pas entièrement compatible avec la thermodynamique utilisée et par conséquent on se contentera

d'utiliser les coefficients issus de la théorie cinétique des gaz dilués calculé avec EGLIB sans utiliser de corrélations haute pression.

On notera cependant que les coefficients de transport intervenant dans les effets Soret et Dufour sont les termes thermodiffusifs  $\theta_i$  des espèces  $i$ ,  $1 \leq i \leq n^e$  définis à partir des coefficients de diffusion binaire pour lesquels on utilise une corrélation haute pression  $D_{ij}^{HP}$

$$\theta_i = \sum_{k=1}^{n^e} D_{ik}^{HP} \chi_k^{KT} \quad (\text{II.65})$$

## II.3 Mélange binaire

Dans le but de comprendre le lien entre le critère d'instabilité chimique et les coefficients de transport, nous allons nous intéresser au cas d'un mélange binaire. Il est en effet possible dans ce cadre de trouver une solution analytique pour les coefficients de diffusions des espèces.

### II.3.1 Coefficients de diffusion multiespèces dans un mélange binaire

On peut déduire à partir des propriétés (II.27) de la matrice  $\mathbf{D}$  des expressions simples dans le cas d'un mélange binaire. Le fait que  $\mathbf{Y}$  appartienne au noyau de la matrice  $\mathbf{D}$  donne tout d'abord :

$$Y_1 D_{1,1} + Y_2 D_{1,2} = 0, \quad (\text{II.66})$$

$$Y_1 D_{2,1} + Y_2 D_{2,2} = 0. \quad (\text{II.67})$$

Par ailleurs  $\mathbf{D}$  hérite des propriétés de  $\Delta$  et est également symétrique d'où :

$$D_{1,2} = D_{2,1}. \quad (\text{II.68})$$

Par conséquent la matrice  $\mathbf{D}$  peut se réécrire avec un seul coefficient à déterminer  $D_{12}$

$$\mathbf{D} = -D_{12} \begin{pmatrix} \frac{Y_2}{Y_1} & -1 \\ -1 & \frac{Y_1}{Y_2} \end{pmatrix}. \quad (\text{II.69})$$

En multipliant la matrice  $\mathbf{D}$  par la matrice de Stefan-Maxwell définie en (II.26) on obtient

$$\Delta \mathbf{D} = \frac{D_{12} X_1 X_2}{D_{12}^B} \begin{pmatrix} \frac{1}{Y_1} & -\frac{1}{Y_2} \\ -\frac{1}{Y_1} & \frac{1}{Y_2} \end{pmatrix}, \quad (\text{II.70})$$

En utilisant que le produit de ces deux matrices peut s'exprimer par (II.28)

$$\Delta \mathbf{D} = \mathbb{1} - \mathbf{Y} \otimes \mathbf{U}, \quad (\text{II.71})$$

on obtient l'expression de la matrice  $\mathbf{D}$  en fonction du coefficient de diffusion binaire  $D_{12}^B$ , des masses molaires et des fractions massiques

$$\mathbf{D} = D_{12}^B \frac{M_1 M_2}{M^2} \begin{pmatrix} \frac{Y_2}{Y_1} & -1 \\ -1 & \frac{Y_1}{Y_2} \end{pmatrix}. \quad (\text{II.72})$$

### II.3.2 Écart aux gaz parfaits

De manière à se concentrer sur le lien entre diffusion des espèces et stabilité chimique, il est possible, dans l'hypothèse du faible nombre de Mach, de négliger l'effet de barodiffusion et les termes croisés énergie-espèces. L'expression des flux de diffusion (II.12) s'écrit alors sous la forme simplifiée

$$\mathcal{J}_i = \sum_{j,k=1}^2 -\rho Y_i D_{ij} (M Y_j \bar{\Lambda}_{jk} \nabla Y_k) \quad (\text{II.73})$$

où l'on a défini la matrice  $\bar{\Lambda}$  au chapitre précédent par  $\bar{\Lambda}_{ij} = \bar{\partial}_{Y_i Y_j}^2 g(P, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) / RT$ .

Dans le cadre d'un mélange binaire on peut donner l'expression développée du flux de diffusion des espèces

$$\mathcal{J}_1 = -\rho Y_1 [D_{11} M_1 X_1 (\bar{\Lambda}_{11} \nabla Y_1 + \bar{\Lambda}_{12} \nabla Y_2) + D_{12} M_2 X_2 (\bar{\Lambda}_{21} \nabla Y_1 + \bar{\Lambda}_{22} \nabla Y_2)] \quad (\text{II.74})$$

En utilisant le fait que  $Y_1 + Y_2 = 1$ , l'expression se simplifie et on obtient :

$$\mathcal{J}_1 = \rho Y_1 [D_{11} M_1 X_1 (\bar{\Lambda}_{11} - \bar{\Lambda}_{12}) + D_{12} M_2 X_2 (\bar{\Lambda}_{21} - \bar{\Lambda}_{22})] \nabla Y_1. \quad (\text{II.75})$$

On a vu précédemment comment les coefficients de diffusion des espèces se simplifiaient dans le cadre d'un mélange binaire. La matrice  $\bar{\Lambda}$  possède des propriétés voisines de la matrice  $\mathbf{D}$  et il est également possible de faire des simplifications dans l'expression de cette matrice. L'enthalpie libre  $g$  est 1-homogène par rapport aux  $Y_i$

$$g(P, T, \lambda Y_1, \dots, \lambda Y_{n^e}) = \lambda g(P, T, Y_1, \dots, Y_{n^e}) \quad (\text{II.76})$$

et les enthalpies libres spécifiques  $g_i$  qui sont les dérivées partielles de  $g$  par rapport aux fractions massiques sont donc 0-homogènes. On a aussi pour les dérivées partielles d'ordre 2 :

$$\bar{\Lambda} Y = 0 \quad (\text{II.77})$$

La matrice  $\bar{\Lambda}$  est également symétrique, elle peut donc se réécrire pour un mélange binaire, de la même façon que la matrice de diffusion :

$$\bar{\Lambda} = -\bar{\Lambda}_{12} \begin{pmatrix} \frac{Y_2}{Y_1} & -1 \\ -1 & \frac{Y_1}{Y_2} \end{pmatrix}. \quad (\text{II.78})$$

On utilise ensuite les expressions simplifiées des coefficients de  $\mathbf{D}$  et  $\bar{\Lambda}$  déterminées dans les équations (II.72) et (II.78) pour les injecter dans l'expression du flux de diffusion d'un mélange binaire (II.75) :

$$\mathcal{J}_1 = \rho Y_1 \left[ \frac{Y_2}{Y_1} X_1 M_1 \left( \frac{Y_2}{Y_1} + 1 \right) + X_2 M_2 \left( 1 + \frac{Y_1}{Y_2} \right) \right] \bar{\Lambda}_{12} D_{12}^B \frac{Y_1}{Y_2} X_1 X_2 \nabla Y_1 \quad (\text{II.79})$$

L'expression des forces de diffusion devient après simplification :

$$\mathcal{J}_1 = -\rho \bar{\Lambda}_{12} D_{12}^B \frac{M_1 M_2}{M} \nabla Y^1 = -\rho \gamma_{12} D_{12}^B \nabla Y_1 \quad (\text{II.80})$$

où l'on a introduit le paramètre d'écart aux gaz parfait  $\gamma_{12}$

$$\gamma_{12} = \bar{\Lambda}_{12} \frac{M_1 M_2}{M} = \frac{\partial \mu_2}{\partial Y_1} \frac{M_1}{M} = \frac{\partial \mu_1}{\partial Y_2} \frac{M_2}{M}. \quad (\text{II.81})$$

On peut vérifier que  $\gamma_{12}$  vaut bien 1 dans le cas des gaz parfaits ce qui permet de retrouver la formulation traditionnelle suivant une loi de Fick. Ce paramètre est donc un bon indicateur de l'écart de la modélisation des flux non idéaux par rapport à l'hypothèse des gaz parfaits.

### II.3.3 Lien entre stabilité thermodynamique et diffusion

On a vu au chapitre précédent que la matrice  $\bar{\Lambda}$  devait être semi-définie positive de noyau  $\mathbb{R}Y$  et  $\tilde{\partial}_v P < 0$  pour assurer la stabilité thermodynamique du mélange. Dans le cadre binaire, cette propriété peut directement se traduire par la positivité de  $\gamma_{12}$ .

On peut ainsi voir directement le lien entre la stabilité thermodynamique et les flux de diffusion. Lorsque le fluide se trouve dans un état stable,  $\gamma_{12} > 0$ , les flux de diffusion agissent de manière à lisser les écarts entre les fractions massiques en étant dirigés des fortes valeurs vers les faibles valeurs et donc inversement proportionnels au gradient. Quand le fluide est dans un état instable,  $\gamma_{12} < 0$ , les flux de diffusion sont alors orientés sur les gradients de fractions massiques et ont donc un effet de rétro-diffusion qui a tendance à creuser les différences si aucun autre terme vient contre-balancer leur effet. Ce phénomène peut conduire à une séparation de phases quand la transition devient infiniment fine. Les flux de diffusion non idéaux pouvant être déduits de la thermodynamique hors équilibre il était prévisible et même attendu qu'ils puissent rendre compte de la décomposition spinodale lorsque l'entropie n'est plus localement concave.

## II.4 Couche de mélange

De manière à illustrer l'impact de la formulation du transport non idéal sur la diffusion des espèces, nous allons étudier un cas de couche de mélange binaire stationnaire laminaire et non réactive. Les couches de mélange sont particulièrement



étudiées dans le cadre de la cryocombustion car elles donnent une première modélisation de l'injection des ergols dans la chambre de combustion. Ainsi les expériences ont permis de mettre en évidence une différence de comportement entre les régimes subcritique et supercritique [MSSS96, HMASV<sup>+</sup>98, CTC02]. Le régime subcritique est caractérisé par une atomisation du jet sous forme de filaments puis de gouttes où la force de tension de surface joue un rôle important tandis qu'en régime supercritique on assiste à une transition de pseudo-évaporation dominée par les phénomènes de diffusion. Les couches de mélange ont également été calculées numériquement [HB00, OB02] en utilisant des flux non idéaux pour étudier la croissance des instabilités longitudinales et transverses. L'étude du régime subcritique diphasique ne sera pas faite dans cette partie. Nous allons principalement nous concentrer sur le régime supercritique où la modélisation des flux de diffusion est cruciale puisque ces derniers contrôlent la transition transcritique.

### II.4.1 Simplification des équations de transport

De manière à diminuer les coûts de calcul on cherche à réduire la complexité de cette couche de mélange. On se place donc dans l'approximation d'une couche de mélange plane bidimensionnelle qui a été utilisée pour déterminer des flux thermiques pariétaux dans les couche limites [Ill49, Ste49, CR55, Cas64, LN55]. La figure

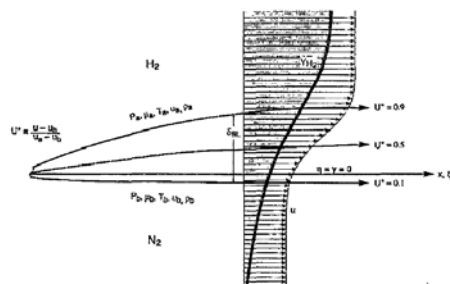


FIGURE II.1 – Schéma de principe d'une couche de mélange.

II.1 illustre la configuration classique des couches de mélange où deux fluides superposés sont injectés parallèlement à des vitesses différentes. Un profil de vitesse se développe alors entre les états à l'infini qui ne sont pas modifiés par la présence de la couche de mélange qui s'étend sur une épaisseur  $\delta$  qui croît avec l'abscisse  $l$  de la couche de mélange avec en première approximation  $\delta \propto \sqrt{l}$ .

Cela revient à faire l'hypothèse que la vitesse axiale est un ordre de grandeur plus grand que la vitesse normale et que les variations des différentes grandeurs suivant la normale au plan de mélange sont aussi un ordre de grandeur plus élevées que les variations suivant la direction longitudinale.

Les équations de bilan qui gouvernent les couches de mélange non idéales sta-

tionnaires laminaires sont données sous la forme

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} = 0 \quad (\text{II.82})$$

$$\frac{\partial P}{\partial y} = 0 \quad (\text{II.83})$$

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial [\mu (\partial u / \partial y)]}{\partial y} \quad (\text{II.84})$$

$$\rho u \frac{\partial Y_1}{\partial x} + \rho v \frac{\partial Y_1}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left[ \rho D_{12}^B \gamma_{12} \frac{\partial Y_1}{\partial y} \right] \quad (\text{II.85})$$

$$\rho u \frac{\partial h_t}{\partial x} + \rho v \frac{\partial h_t}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left[ \lambda \frac{\partial T}{\partial y} + \mu u \frac{\partial u}{\partial y} + \rho D_{12}^B \gamma_{12} \sum_{k=1}^2 h_k \frac{\partial Y_k}{\partial y} \right] \quad (\text{II.86})$$

où  $x$  et  $y$  sont les directions longitudinale et normale,  $u$  et  $v$  les vitesses longitudinale et normale,  $Y_k$  les fractions massiques des espèces,  $\rho$  la densité,  $p$  la pression,  $h_t$  l'enthalpie totale,  $\mu$  la viscosité,  $\lambda$  le coefficient de diffusion de chaleur,  $C_p$  la capacité calorifique,  $D_{12}^B$  le coefficient de diffusion binaire,  $\gamma_{12}$  le coefficient d'écart aux gaz parfaits et  $h_k$  les enthalpies spécifiques des espèces

On cherche des solutions autosimilaires du système d'équations de couche de mélange compressible. Cette démarche a été utilisée pour étudier l'influence des gradients de pression, de la température de paroi et du nombre de Mach dans des couches limites sur des plaques planes [CR55, LN55] où des couches de mélanges supersoniques [KG94]. On pourra retenir de ces travaux deux approches principales. La première consiste à chercher les solutions autosimilaires analogues au cas incompressible où la variables de similarité s'exprime sous la forme  $\eta = y/\sqrt{x}$ . La seconde consiste à considérer des écoulements potentiels et pouvoir ainsi introduire une fonction de courant  $\psi$  [Ill49, Ste49, Lev52, Lee53]. Le changement de variables correspondant à la seconde solution conduit à  $\eta = \int_0^y \rho dy' / \sqrt{x}$  et est détaillé en annexe. Il est plus lourd et n'apporte pas de nouveauté à l'étude de l'influence des flux de diffusion non idéaux. On se limitera donc au calcul avec le changement de variables parabolique.

## II.4.2 Changement de variables parabolique

Si l'on considère une couche limite telle que les conditions limites en  $y = \pm\infty$  soient constantes, il est possible de chercher les solutions autosimilaires paraboliques ne dépendant que des variables

$$\begin{cases} \xi &= x, \\ \eta &= y/\sqrt{x}. \end{cases} \quad (\text{II.87})$$

La vitesse longitudinale, les fractions massiques, l'enthalpie et la masse volumique sont recherchées sous la forme :

$$\begin{cases} Y_i(x, y) &= \hat{Y}_i(\eta), \quad i = 1, 2, \\ h(x, y) &= \hat{h}(\eta), \\ \rho(x, y) &= \hat{\rho}(\eta) \\ u(x, y) &= \hat{u}(\eta), \\ v(x, y) &= \hat{v}(\xi, \eta). \end{cases} \quad (\text{II.88})$$

On notera qu'il n'est pas nécessaire de spécifier davantage la forme de la vitesse transverse. L'équation de conservation de la masse (II.82) peut alors se réécrire

$$\partial_x \xi \partial_\xi (\hat{\rho} \hat{u}) + \partial_x \eta \partial_\eta (\hat{\rho} \hat{u}) + \partial_y \xi \partial_\xi (\hat{\rho} \hat{v}) + \partial_y \eta \partial_\eta (\hat{\rho} \hat{v}) = 0, \quad (\text{II.89})$$

compte tenu du changement de variables retenu

$$\partial_\xi (\hat{\rho} \hat{u}) - \frac{\eta}{2\xi} \partial_\eta (\hat{\rho} \hat{u}) + \frac{1}{\sqrt{\xi}} \partial_\eta (\hat{\rho} \hat{v}) = 0. \quad (\text{II.90})$$

Les dérivées partielles vis à vis de  $\xi$  s'annulent compte tenu de la forme autosimilaire retenue. L'équation de conservation de la masse devient

$$\partial_\eta \left( \hat{\rho} (\sqrt{\xi} \hat{v} - \frac{1}{2} \eta \hat{u}) \right) + \frac{1}{2} \hat{\rho} \hat{u} = 0, \quad (\text{II.91})$$

qu'on peut réécrire en introduisant  $\hat{f} = \hat{\rho}(\eta \hat{u} - 2\sqrt{\xi} \hat{v})$ . On obtient alors le jeu d'équations pour la conservation de la masse, de l'impulsion transverse et longitudinales, des fractions massiques des espèces et de l'enthalpie totale

$$\partial_\eta \hat{f} = \hat{\rho} \hat{u}, \quad (\text{II.92})$$

$$\partial_\eta P = 0, \quad (\text{II.93})$$

$$\frac{1}{2} \hat{f} \partial_\eta \hat{u} = -\partial_\eta (\mu \partial_\eta \hat{u}), \quad (\text{II.94})$$

$$\frac{1}{2} \hat{f} \partial_\eta \hat{Y}_1 = -\partial_\eta \left( \rho D_{12}^B \gamma_{12} \partial_\eta \hat{Y}_1 \right), \quad (\text{II.95})$$

$$\frac{1}{2} \hat{f} \partial_\eta \hat{h}_t = -\partial_\eta \left[ \lambda \partial_\eta \partial \hat{T} + \mu \hat{u} \partial_\eta \hat{u} + \hat{\rho} D_{12}^B \gamma_{12} \sum_{k=1}^2 \hat{h}_k \partial_\eta \hat{Y}_k \right]. \quad (\text{II.96})$$

Le système parabolique donne immédiatement l'expression de la vitesse par

$$\hat{v} = \frac{1}{2\hat{\rho}\sqrt{\xi}} \left( \eta \hat{u} - \hat{f} \right). \quad (\text{II.97})$$

### II.4.3 Conditions aux limites

Le système d'équations nécessite huit conditions limites : une pour la pression ambiante  $P^\infty$ , deux pour la vitesse longitudinale, deux pour les fractions massiques (en binaire) et deux pour l'énergie, via la température. On choisit des conditions de type Dirichlet.

$$\begin{aligned}\hat{T}(+\infty) &= T^{up}, & \hat{T}(-\infty) &= T^{do} \\ \hat{Y}_i(+\infty) &= Y_i^{up}, & \hat{Y}_i(-\infty) &= Y_i^{do}, \quad 1 \leq i \leq n^e \\ \hat{u}(+\infty) &= T^{up}, & \hat{u}(-\infty) &= u^{do}\end{aligned}$$

A ces sept conditions s'ajoute la nécessité de fixer  $\hat{f}$ . Ce dernier degré de liberté correspond à figer la translation suivant la direction  $\eta$ . On trouve plusieurs solutions dans la littérature. On peut par exemple imposer la valeur du potentiel en un point. Ou l'on peut utiliser la condition limite proposée par Ting [TR59, TR67] qui repose sur un équilibre entre les conditions limites entre plus et moins l'infini ou encore les conditions de Hayakawa et Unny [HU73, UH74]. Nous avons retenu la solution de Ting qui s'exprime pour deux écoulement subsonique par

$$\left( \frac{\hat{\rho}\hat{u}\hat{v}}{\sqrt{1-M^2}} \right)_{-\infty} + \left( \frac{\hat{\rho}\hat{u}\hat{v}}{\sqrt{1-M^2}} \right)_{+\infty} = 0 \quad (\text{II.98})$$

## II.5 Simulation numérique d'une couche de mélange binaire auto-similaire

Les équations (II.92) à (II.92) sont implémentées dans un solveur monodimensionnel qui utilise les différences finies sur une grille décalée. Elles sont résolues par une méthode de type Newton-Raphson. On utilise une version gaz réel de la bibliothèque CHEMKIN pour l'évaluation de la thermodynamique et une version également gaz réel de la bibliothèque EGLib [EG94, EG95, EG96, EG] qui est optimisée pour le calcul vectoriel. Les corrélations gaz denses des coefficients de transport sont évaluées avec l'approche de Kurochkin [KMT84] pour les coefficients de diffusion d'espèces binaire, avec la méthode de Chung pour la diffusion thermique [CALS88] et celle d'Ely et Hanley pour la viscosité [EH81].

On cherche ici à mettre en avant l'importance des flux de diffusion non idéaux au voisinage de l'instabilité thermodynamique. Dans le cadre d'un mélange binaire, il est possible de mesurer leur influence via le paramètre d'écart aux gaz parfaits  $\gamma_{12}$ . Dans cette étude on considère deux configurations, l'une où l'on utilise la formulation non idéale des flux de diffusion qui consiste à laisser le paramètre  $\gamma_{12}$  libre et à l'évaluer à partir de l'état thermodynamique local et dans la deuxième on impose  $\gamma_{12} = 1$  ce qui revient à utiliser la formulation classique des équations de transport.

### II.5.1 Couche de mélange de référence non cisailée $\text{H}_2 - \text{N}_2$

On s'intéresse à des couches de mélange à 100 atm entre de l'hydrogène et de l'azote. Ce choix repose sur les expériences de Eubanks [Eub57] qui ont permis

de mettre en évidence l'existence des instabilités de nature chimique, instabilités également prédites par les équations cubiques.

On cherche dans un premier temps à étudier l'effet de la diffusion non idéale dans une couche de mélange non-cisaillée entre de l'hydrogène et de l'azote pur à une pression de 100 atm.

En fonction des conditions thermodynamiques, l'amplitude des variations du coefficient  $\gamma_{12}$  sont différentes. On considère ainsi trois températures  $T(\pm\infty) = 122$  K, 140 K et 160 K pour lesquelles le comportement non idéal est plus ou moins marqué comme on peut le voir sur les profils de l'écart au gaz parfait dans la couche de mélange sur la figure II.2. Dans le cas à 160 K, la valeur minimale de  $\gamma_{12}$  est de 0,7 tandis qu'elle chute à 0,005 dans le cas à 122 K.

TABLE II.7 – Conditions limites utilisées à 100 atm.

	gauche	droite
$u$ (cm.s <sup>-1</sup> )	1,0	1,0
$Y_{\text{H}_2}$	1,0	0,0
$Y_{\text{N}_2}$	0,0	1,0
$T$ (K)	$\begin{cases} 160 \\ 140 \\ 122 \end{cases}$	$\begin{cases} 160 \\ 140 \\ 122 \end{cases}$

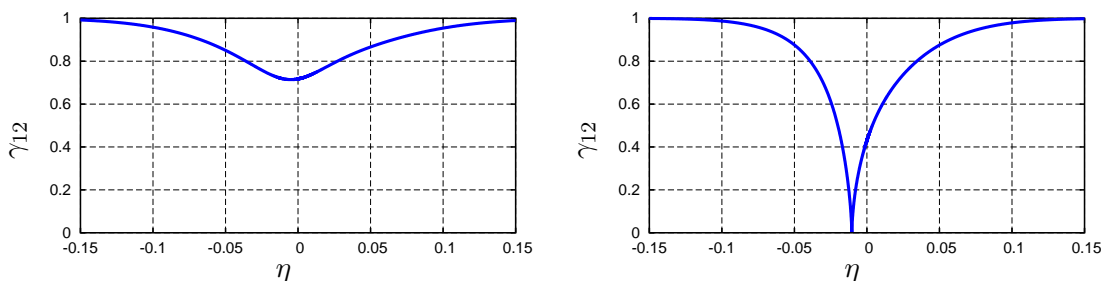


FIGURE II.2 – Couche de mélange  $\text{H}_2 - \text{N}_2$  :  $P = 100$  atm, Comparaison des profils de l'écart aux gaz parfait à  $T=160\text{K}$  à gauche et  $T=122\text{K}$  à droite.

Les profils de fraction molaire d'hydrogène et de température avec et sans diffusion non idéale à  $T(\pm\infty) = 160$  K sont représentés sur la figure II.3. Les deux formulations conduisent à des résultats quasiment identiques. Les profils de température présentent pour les deux formulations une chute et le minimum est dans les deux cas atteint lorsque la fraction molaire d'hydrogène est de 0,5. Cette chute est caractéristique des lois de mélange de gaz réels. En effet lors du mélange une énergie de mélange apparaît. La conservation de l'énergie totale conduit à une baisse de l'énergie spécifique des espèces et donc une baisse de la température. L'épaisseur caractéristique de la couche de mélange est légèrement plus faible dans le cas de la formulation non idéale mais reste du même ordre de grandeur. Les mêmes pro-

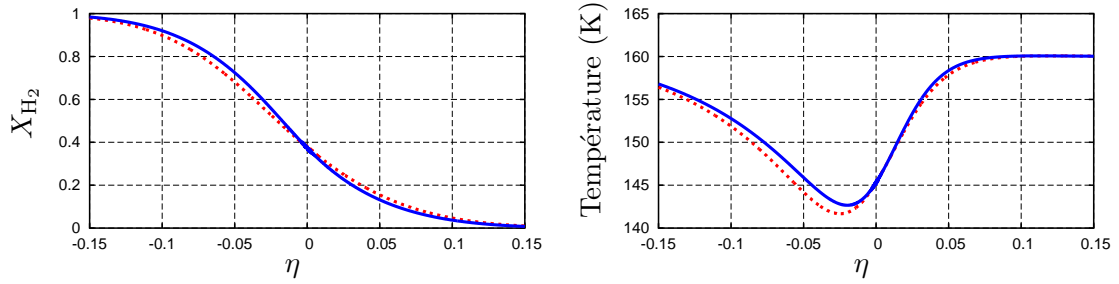


FIGURE II.3 – Couche de mélange  $\text{H}_2 - \text{N}_2$  à 100 atm,  $T = 160$  K avec  $\nabla Y_i$  (—) et  $\gamma_{12}\nabla Y_i$  (---). Profils de fraction molaire d'hydrogène et de température.

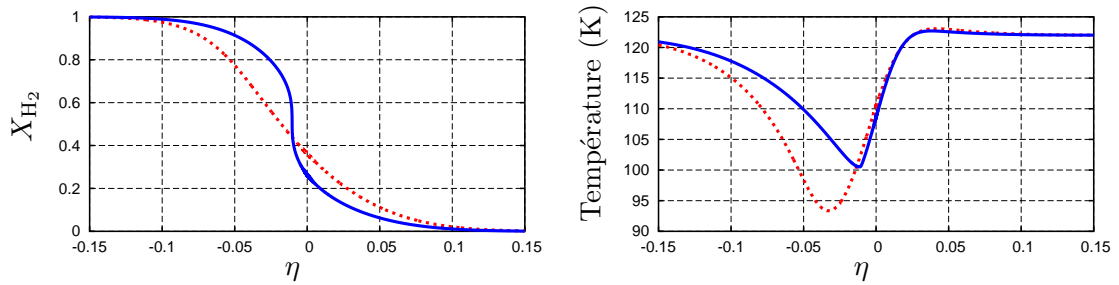


FIGURE II.4 – Couche de mélange  $\text{H}_2 - \text{N}_2$  à 100 atm,  $T = 122$  K avec  $\nabla Y_i$  (—) et  $\gamma_{12}\nabla Y_i$  (---). Profils de fraction molaire d'hydrogène et de température.

ils pour le cas où  $T(\pm\infty) = 122$  K sont représentés sur la figure II.4. Pour cette température le coefficient  $\gamma_{12}$  atteint un minimum de 0,005. A l'abscisse correspondante sur le profil de fraction molaire d'hydrogène, la pente est quasiment verticale pour la formulation non idéale des flux de diffusion tandis que le profil est presque inchangé par rapport au cas à 160 K pour la formulation des flux idéale. Cette variation brutale de la fraction massique d'hydrogène dans le cas de la formulation non idéale s'accompagne d'une rupture de pente sur le profil de température. Ce point est analogue à la situation d'équilibre liquide vapeur.

Les trajectoires suivies par les six profils dans le diagramme des phases ( $X_{\text{H}_2}, T$ ) sont représentées sur la figure II.5 en même temps que la limite de stabilité du mélange  $\text{H}_2 - \text{N}_2$ . On retrouve que dans le cas à 160 K suffisamment éloigné de la limite de stabilité les deux trajectoires sont presque identiques tandis qu'à 122 K elles sont très différentes. En particulier à 122 K la trajectoire obtenue avec la formulation non idéale est quasiment tangente avec la limite de stabilité thermodynamique tandis que celle obtenue avec la formulation gaz parfait traverse cette limite. L'instabilité thermodynamique n'est pas capturée par la formulation classique des flux de diffusion et n'a donc pas de conséquence sur la structure. Par contre, quand la formulation non idéale est utilisée, les flux de diffusions diminuent au fur et à mesure que la structure se rapproche de la zone instable jusqu'à s'annuler. Les courbes de niveau de  $\gamma_{12}$  et la zone instable sont également représentées sur la figure II.5, par exemple lorsque la trajectoire franchit la ligne de niveau  $\gamma_{12} = 0,5$  cela marque

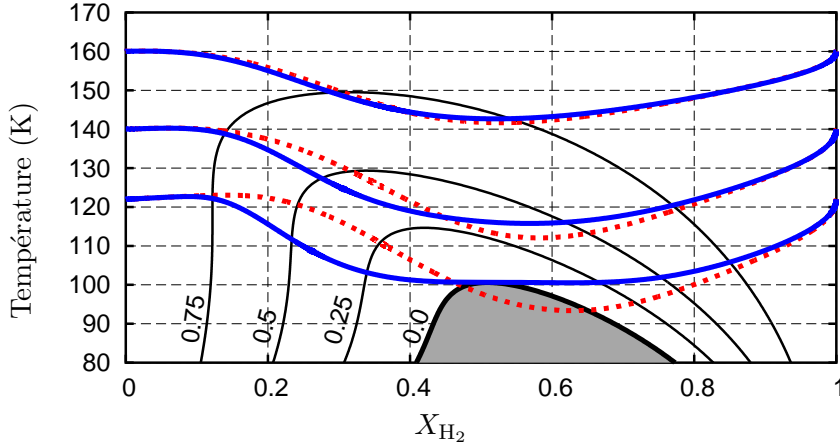


FIGURE II.5 – Couche de mélange  $H_2 - N_2$  à 100 atm, trajectoires avec  $\nabla Y_i$  (—) et  $\gamma_{12} \nabla Y_i$  (—) , iso- $\gamma_{12}$  (—) et zone instable thermodynamiquement ■.

une diminution des flux de diffusion des espèces de moitié par rapport à ce qu'ils auraient été avec une formulation classique. Cela produit un raidissement de la transition de l'hydrogène vers l'azote et dans le cas où la limite est franchie cela conduit à une décomposition spinodale du mélange qui s'annonce déjà dans le cas à 122 K. Cette diminution des flux se fait progressivement. On peut aussi noter que le long de la trajectoire obtenue avec la formulation non idéale le minimum du facteur  $\gamma_{12}$  théorique est plus faible que celui obtenu le long de la trajectoire obtenue avec la formulation non idéale. Les forces de diffusion non idéales ont donc un effet répulsif vis à vis de l'instabilité dans une certaine mesure. Cependant avec notre formulation du solveur de couche limite il n'est pas possible de simuler des cas où le coefficient  $\gamma_{12}$  devient nul ou négatif. Dans cette situation un saut des fractions massiques apparaît à l'abscisse où le coefficient s'annule et le solveur de Newton-Raphson utilisé n'est plus capable de converger. Ce processus est cohérent avec la décomposition spinodale, mais le problème devient alors mal posé en formulation monophasique continue. Si l'on souhaite calculer ces cas, il est nécessaire de pouvoir simuler une interface avec un saut des quantités étudiées ou d'introduire une nouvelle force qui pourra compenser la force de rétro-diffusion lorsque la transition devient infiniment fine.

### II.5.2 Couche de mélange cisailée $H_2 - O_2$

Il est ensuite possible de s'intéresser à des configurations représentatives de l'injection d'hydrogène et d'oxygène par un injecteur coaxial. Sur des configurations réalistes, la forte disparité de vitesse entre l'oxygène et l'hydrogène conduit à une couche de mélange fortement cisailée. La couche de mélange autosimilaire permet d'étudier à moindre coût un vaste ensemble de combinaison de conditions limites. En particulier on s'est intéressé à deux régimes de pression, le premier à une pression

de 100 bar très supérieure aux pressions critique de l'oxygène et de l'hydrogène et le second à une pression de 60 bar légèrement supérieure à la pression critique de l'oxygène. Dans chacun des régimes, on a fixé la température d'injection de l'hydrogène à 275 K tandis qu'on faisait varier la température d'injection de l'oxygène.

### Couche de mélange à 100 bar

Les points de fonctionnement à 100 bar sont résumés dans le tableau II.8. Pour chaque point de fonctionnement, on réalise alors une simulation du profil de la couche de mélange autosimilaire avec et sans la modélisation non idéale des flux d'espèces.

TABLE II.8 – Conditions limites utilisées à 100 bar.

	gauche	droite
$u$ (m.s <sup>-1</sup> )	10,0	200,0
$Y_{\text{H}_2}$	0,0	1,0
$Y_{\text{O}_2}$	1,0	0,0
$T$ (K)	$\begin{cases} 275 \\ 200 \\ 155 \\ 100 \end{cases}$	275

Les trajectoires correspondant aux points de fonctionnement à 100 bar sont représentées sur la figure II.6 avec la zone instable thermodynamiquement ainsi que les lignes de niveau du critère  $\gamma_{12}$ . Pour les cas de températures d'injection de l'oxygène à 275 K et 200 K les trajectoires sont éloignées de la zone d'influence des non-idéalités des gaz réels. Pour ces deux cas, les différences entre les formulations idéale et non idéale des flux de diffusion ne sont pas marquées. Dans le cas où l'oxygène est injecté à une température de 155 K, la trajectoire obtenue en diffusion non idéale est tangente avec la limite de stabilité thermodynamique. Les profils de fraction massique d'hydrogène, de température, de vitesse et de masse volumique sont représentés sur les figures II.7 et II.8. Les différences entre les formulations idéale et non idéale des flux de diffusion sont alors visibles sur les profil de composition et de masse volumique. La température de 155 K correspond d'ailleurs à la température minimale pour lequel ce profil reste continu en formulation non idéale. A l'abscisse  $\eta \simeq 0,03$ , le profil de fraction volumique d'hydrogène est quasiment vertical. A la même abscisse, on observe une chute de température qui correspond aux conséquences de l'enthalpie de mélange et on peut également voir une brisure de pente nette sur les profils de masse volumique. Pour des températures d'injection de l'oxygène inférieures à 155 K, la formulation des flux non idéale conduit à une décomposition spinodale. Il est cependant possible d'utiliser la formulation classique à des températures inférieures. La trajectoire pour une température de 100 K est d'ailleurs représentée sur la figure II.6 où l'on peut voir qu'elle traverse la zone instable sans conséquence.



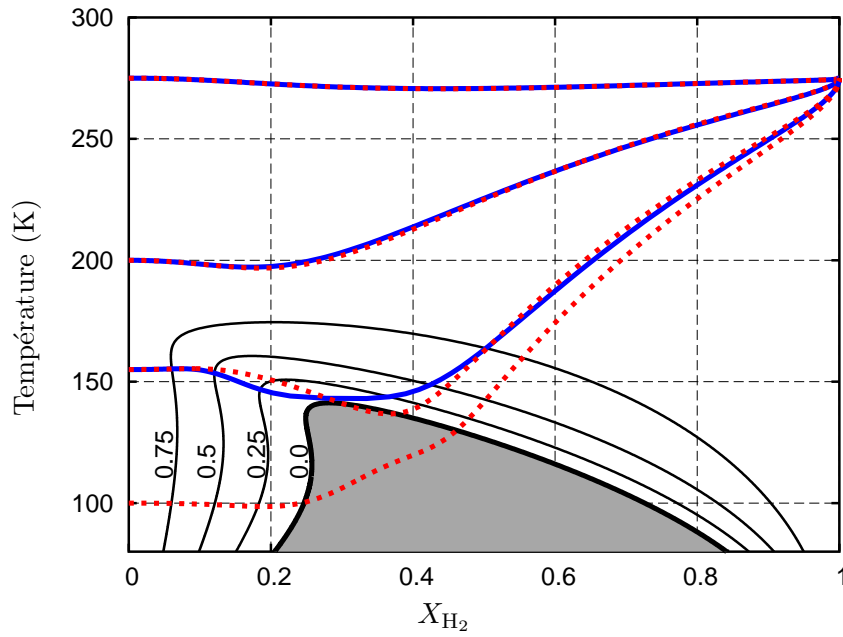


FIGURE II.6 – Couche de mélange  $H_2 - O_2$  à 100 bar, trajectoires avec  $\nabla Y_i$  (—) et  $\gamma_{12} \nabla Y_i$  (—), iso- $\gamma_{12}$  (—) et zone instable thermodynamiquement (■).

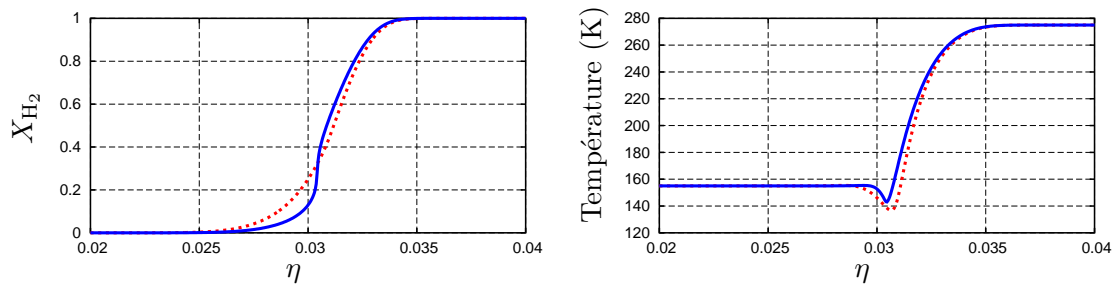


FIGURE II.7 – Couche de mélange  $H_2 - O_2$  à 100 bar,  $T = 155$  K avec  $\nabla Y_i$  (—) et  $\gamma_{12} \nabla Y_i$  (—). Profils de fraction molaire d'hydrogène et de température.

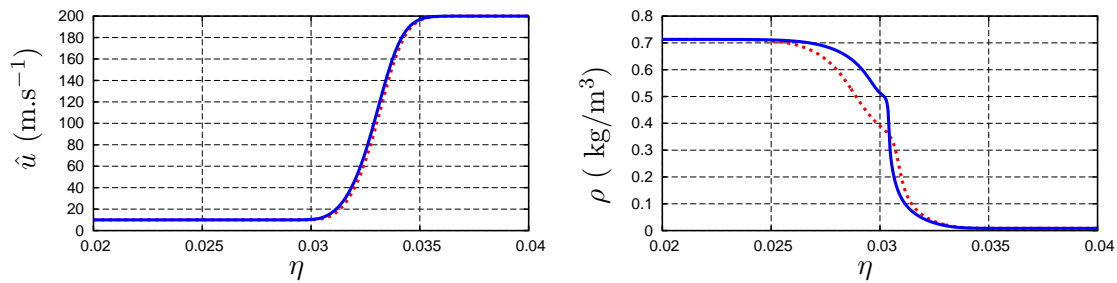


FIGURE II.8 – Couche de mélange  $H_2 - O_2$  à 100 bar,  $T = 155$  K avec  $\nabla Y_i$  (—) et  $\gamma_{12} \nabla Y_i$  (—). Profils de vitesse et de masse volumique.

## Couche de mélange à 60 bar

Les points de fonctionnement à 60 bar sont présentés dans le tableau II.9. Comme pour le cas à 100 bar, on étudie l'influence de la température d'injection de l'oxygène.

TABLE II.9 – Conditions limites utilisées à 60 bar.

	gauche	droite
$u \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	10,0	200,0
$Y_{\text{H}_2}$	0,0	1,0
$Y_{\text{O}_2}$	1,0	0,0
$T_{\text{O}_2} \text{ (K)}$	$\begin{cases} 275 \\ 200 \\ 160 \\ 125 \end{cases}$	275

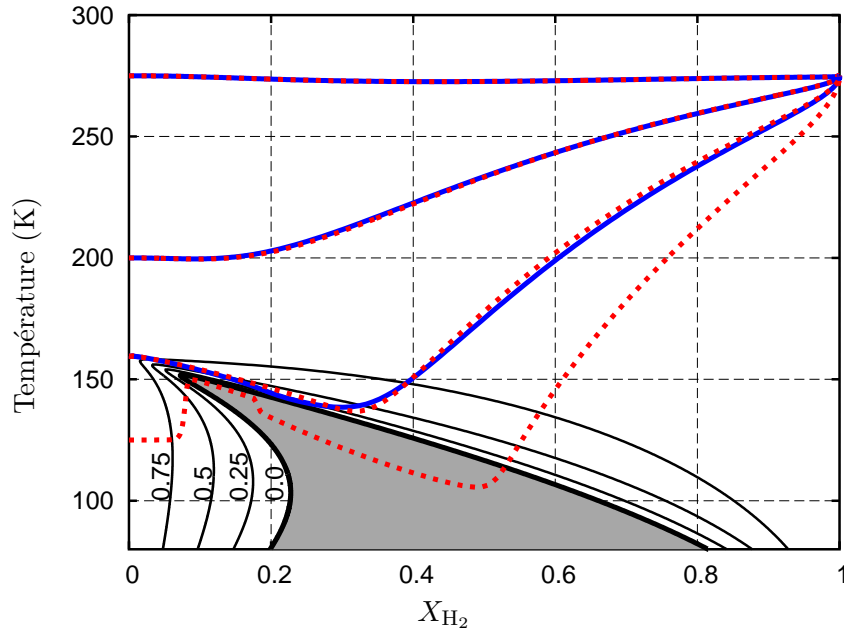


FIGURE II.9 – Couche de mélange  $\text{H}_2 - \text{O}_2$  à 60 bar, trajectoires avec  $\nabla Y_i$  (---) et  $\gamma_{12} \nabla Y_i$  (—), iso- $\gamma_{12}$  (—) et zone instable thermodynamiquement ■.

De façon analogue au cas à 100 bar, les trajectoires à 60 bar sont représentées sur la figure II.9. On peut remarquer que la forme de la zone instable est différente de celle à 100 bar en étant plus pointue et située plus proche des faibles valeurs de fraction massique d'hydrogène. Aucune des deux zones n'est incluse dans l'autre. Par ailleurs les lignes de niveau du critère d'écart aux gaz parfait sont plus rapprochées de la zone instable dans le cas à 60 bar que dans le cas à 100 bar. La zone d'influence

de la diffusion non idéale augmente donc avec la pression. Ce résultat n'est pas complètement surprenant étant donné que dans la limite des faibles pressions et hautes températures les flux de diffusion non idéaux sont équivalents aux flux idéaux par construction.

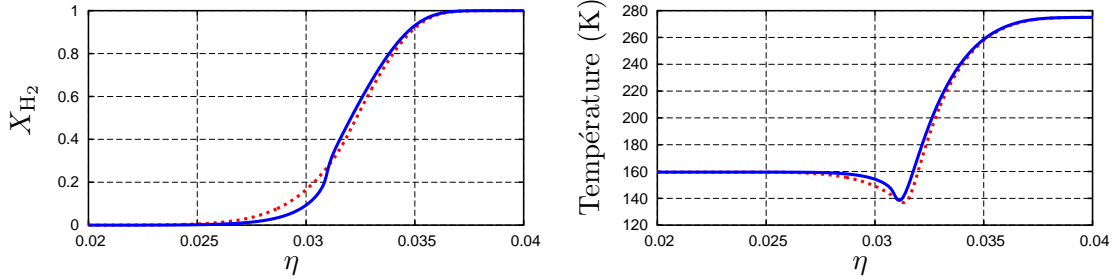


FIGURE II.10 – Couche de mélange  $\text{H}_2 - \text{O}_2$  à 60 bar,  $T_{\text{O}_2} = 160$  K avec  $\nabla Y_i$  (---) et  $\gamma_{12}\nabla Y_i$  (—). Profils de fraction molaire d'hydrogène et de température.

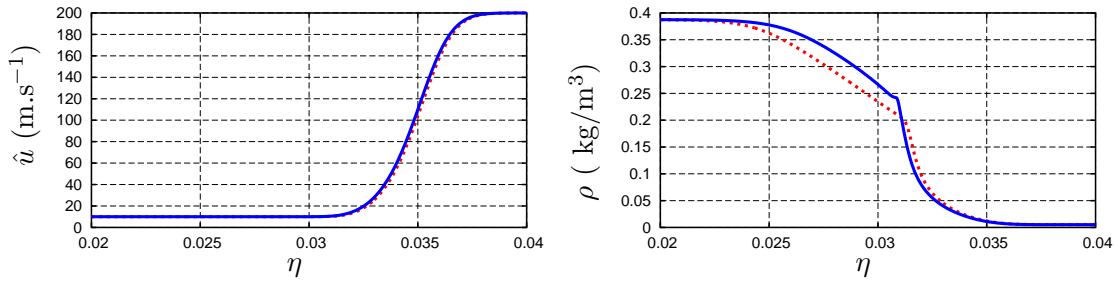


FIGURE II.11 – Couche de mélange  $\text{H}_2 - \text{O}_2$  à 60 bar,  $T_{\text{O}_2} = 160$  K avec  $\nabla Y_i$  (---) et  $\gamma_{12}\nabla Y_i$  (—). Profils de vitesse et de masse volumique.

Pour des températures d'injection de 275 K et 200 K les profils en diffusion idéale et non idéale se superposent presque. Comme dans le cas à 100 bar, il existe une température minimale de 159,5 K avant de rencontrer une décomposition spinodale avec la formulation non idéale. On trace sur les figures II.10 et II.11, les profils de fraction molaire d'hydrogène, de température, de vitesse et de masse volumique pour une température de 160 K voisine de la limite inférieure. Bien qu'on soit en limite de stabilité, les différences entre les formulations idéale et non idéale sont moins marquées qu'à 100 bar.

Il est possible d'utiliser les flux de diffusion idéaux à des températures inférieures à 159,5 K, cependant cela conduit à des trajectoires non-physiques dans le diagramme des phases comme représenté sur la figure II.12 avec des variations brutales de températures qui ne correspondent pas aux conséquences de l'enthalpie de mélange. Une étude du phénomène nous a montré que cela était dû au rapprochement de la limite de stabilité mécanique  $\partial_v P = 0$  qui conduit à des expressions des enthalpies spécifiques des espèces qui divergent. Or ces dernières interviennent directement dans la formulation des flux de diffusion qui explosent par conséquent à leur tour.

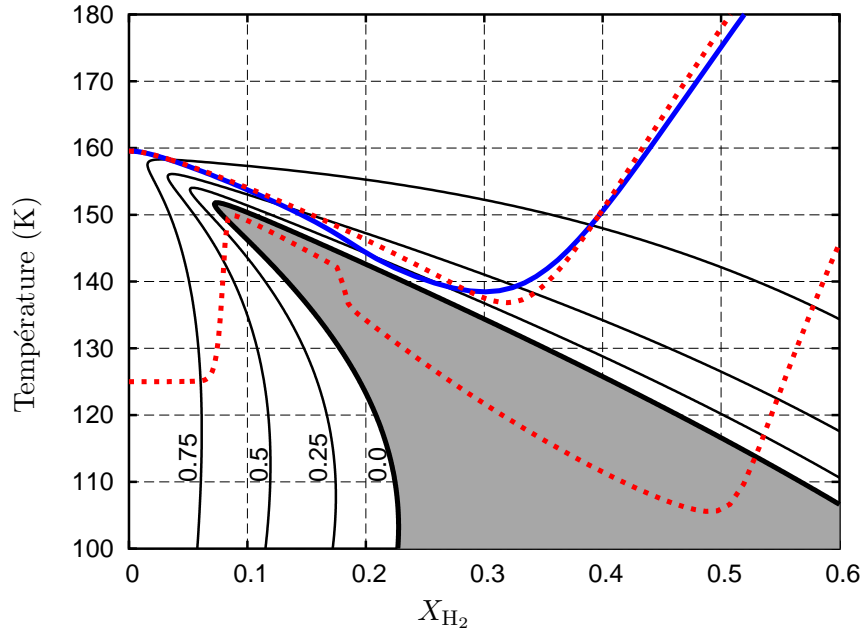


FIGURE II.12 – Couche de mélange  $H_2 - O_2$  à 60 bar, trajectoires avec  $\nabla Y_i$  (—) et  $\gamma_{12} \nabla Y_i$  (—), iso- $\gamma_{12}$  (—) et zone instable thermodynamiquement ■.

## II.6 Simulation numérique d'une couche de mélange binaire bidimensionnelle

De manière à valider l'approche monodimensionnelle autosimilaire, nous avons également utilisé un solveur bidimensionnel. Ce dernier, plus cher, n'offre pas les mêmes possibilités d'études paramétriques que le solveur monodimensionnel ni le même degré de discrétisation spatiale.

En utilisant les résultats obtenus avec la solution auto-similaire nous avons cherché à comparer la diffusion non idéale à la diffusion classique sur une couche de mélange entre de l'hydrogène et de l'azote à une pression de 100 atm et une température de 130 K.

### II.6.1 Discrétisation du problème sur une grille décalée

Les équations (II.1) à (II.6) sont discrétisées sur une grille décalée présentée sur la figure II.13. Les données thermodynamiques de pression, température et composition sont définies au centre des cellules tandis que les vitesses sont délocalisées sur les faces. Cela permet de garder un système d'équations globalement compact, en particulier pour les gradients pression. On utilise un solveur de Newton-Raphson pour obtenir une solution stationnaire. L'inversion de la matrice Jacobienne du système est faite par un algorithme itératif de minimisation des résidus GMRES [SS86].

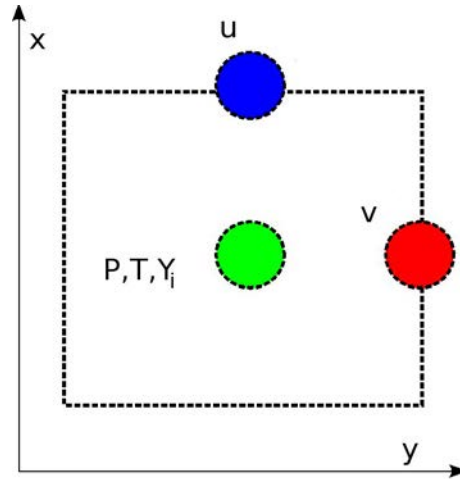


FIGURE II.13 – Grille décalée utilisée pour la couche de mélange bidimensionnelle.

## II.6.2 Conditions aux limites

### Conditions en entrée

On utilise en entrée des conditions de Dirichlet pour la température, la composition et la vitesse longitudinale, et une condition de Neumann sur la vitesse transverse. Les équations de conservation de la masse sont exprimées au demi-point ce qui revient à supposer que les dérivées d'ordre deux s'annulent. On impose les profils de composition et de vitesse longitudinale obtenus avec la solution autosimilaire de manière à la laisser croître avec le solveur bidimensionnel. Le profil de température étant cependant trop raide pour la discrétisation utilisée, on lui a préféré un profil uniforme.

$$\left\{ \begin{array}{l} T^{entree} = 130 \text{ K}, \\ v^{entree} = v^{autosimilaire}, \\ \partial_y u^{entree} = 0 \text{ s}^{-1} \\ Y_i^{entree} = Y_i^{autosimilaire}, i = \text{H}_2, \text{N}_2, \\ \partial_{yy}^2 \rho = 0 \text{ kg.m}^{-2} \end{array} \right. \quad (\text{II.99})$$

### Conditions en sortie

On utilise en sortie une condition de Dirichlet sur la pression avec un profil uniforme. On utilise sur les autres variables des conditions de Neumann.

$$\left\{ \begin{array}{l} \partial_y T^{sortie} = 0 \text{ K.m}^{-1}, \\ \partial_y v^{sortie} = 0 \text{ s}^{-1}, \\ \partial_y u^{sortie} = 0 \text{ s}^{-1}, \\ \partial_y Y_i^{sortie} = 0 \text{ m}^{-1}, i = \text{H}_2, \text{N}_2, \\ P^{sortie} = 100 \text{ atm} \end{array} \right. \quad (\text{II.100})$$

### Conditions aux bords

On impose des conditions de Neumann pour la pression et des conditions de Dirichlet pour les autres variables, en imposant les conditions à l'infini correspondant aux fluides non-perturbés par la couche de mélange et la vitesse transverse est donc nulle.

$$\left\{ \begin{array}{ll} T^{bas} = 130 \text{ K}, & T^{haut} = 130 \text{ K}, \\ v^{bas} = 0,01 \text{ m.s}^{-1}, & v^{haut} = 0,01 \text{ m.s}^{-1}, \\ u^{bas} = 0 \text{ m.s}^{-1}, & u^{haut} = 0 \text{ m.s}^{-1}, \\ Y_{\text{H}_2}^{bas} = 1, & Y_{\text{H}_2}^{haut} = 0, \\ Y_{\text{N}_2}^{bas} = 0, & Y_{\text{N}_2}^{haut} = 1, \\ \partial_x P^{bas} = 0 \text{ atm.m}^{-1}, & \partial_x P^{haut} = 0 \text{ atm.m}^{-1}, \end{array} \right. \quad (\text{II.101})$$

### II.6.3 Structure de la couche de mélange bidimensionnelle

Le champs de fraction molaire d'hydrogène obtenu avec le solveur bidimensionnel pour la diffusion idéale est présenté en figure II.14 tandis que celui en diffusion non idéale est représenté sur la figure II.15

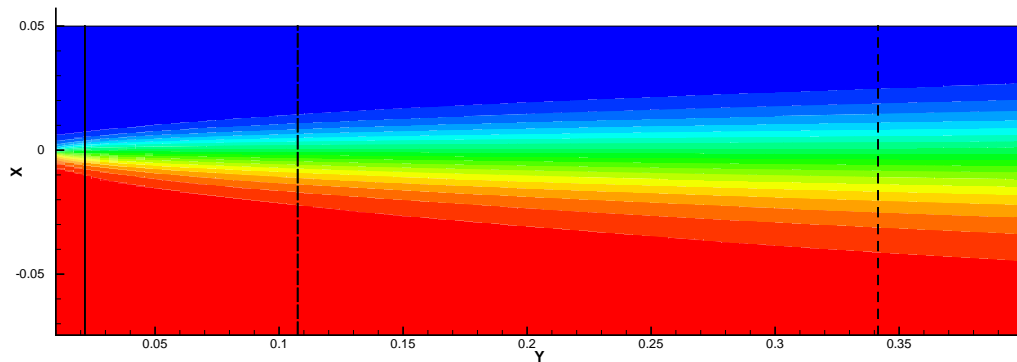


FIGURE II.14 – Fraction molaire d'hydrogène avec la diffusion classique en  $\nabla Y_i$ .

Une comparaison qualitative de ces deux champs permet de voir qu'en diffusion non idéale les espèces diffusent moins et qu'ainsi l'épaisseur de la couche de mélange reste plus faible que celle obtenue en diffusion classique. En particulier les fractions molaires médianes représentées dans les tons de vert sont presque absentes en diffusion non idéale alors qu'elles occupent une part importante du champ en diffusion classique.

De manière à faire une étude quantitative entre ces deux résultats nous avons réalisé des coupes suivant trois plans longitudinaux. Ces derniers sont marqués sur les figures II.14 et II.15 en trait plein et pointillés. Les profils de fractions molaires

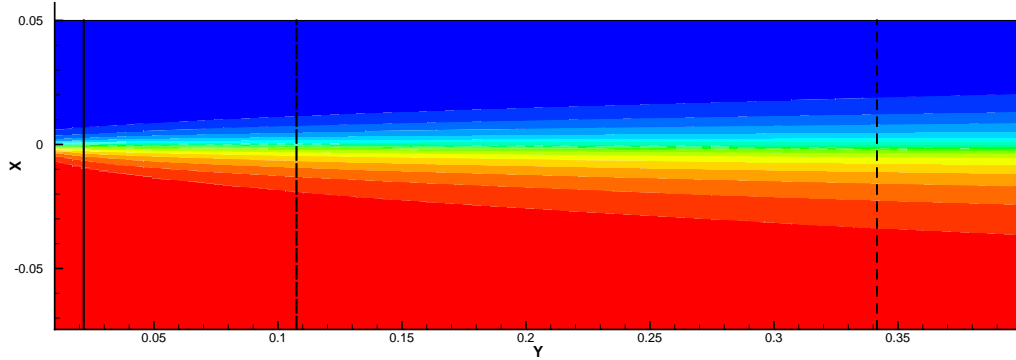


FIGURE II.15 – Fraction molaire d'hydrogène avec la diffusion non idéale à partir des  $\gamma_{12}\nabla Y_i$ .

d'hydrogène ainsi extraits sont représentés sur la figure II.16 en fonction des coordonnées radiales et sur la figure II.17 en utilisant la coordonnées autosimilaire  $\eta = x/\sqrt{y + y_0}$ . Les profils en diffusion idéale sont tracés en rouge et ceux en diffusion non idéale en bleu. La nature du trait, plein ou pointillé, correspond aux traits utilisés pour marquer ces plans de coupes sur les figures II.14 et II.15 .

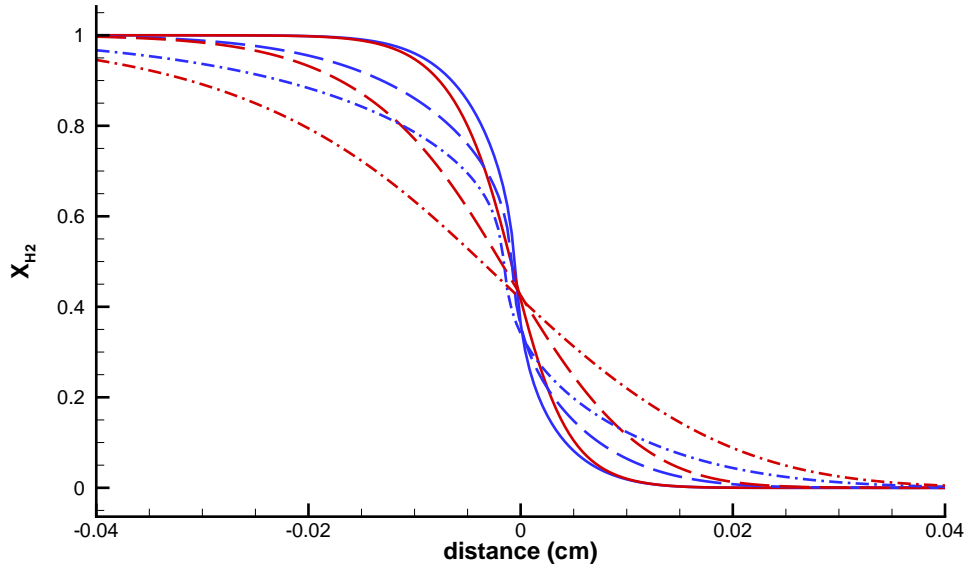


FIGURE II.16 – Profils de la fraction molaire d'hydrogène en fonction de l'abscisse radiale  $\nabla Y_i$  (—) et  $\nabla(g_i/T)$  (---).

Représentés en fonction de l'abscisse radiale, ces profils confirment que la diffusion non idéale est plus faible que la diffusion classique au voisinage de la zone d'instabilité. Les profils non idéaux à même abscisse longitudinale étant plus raides.

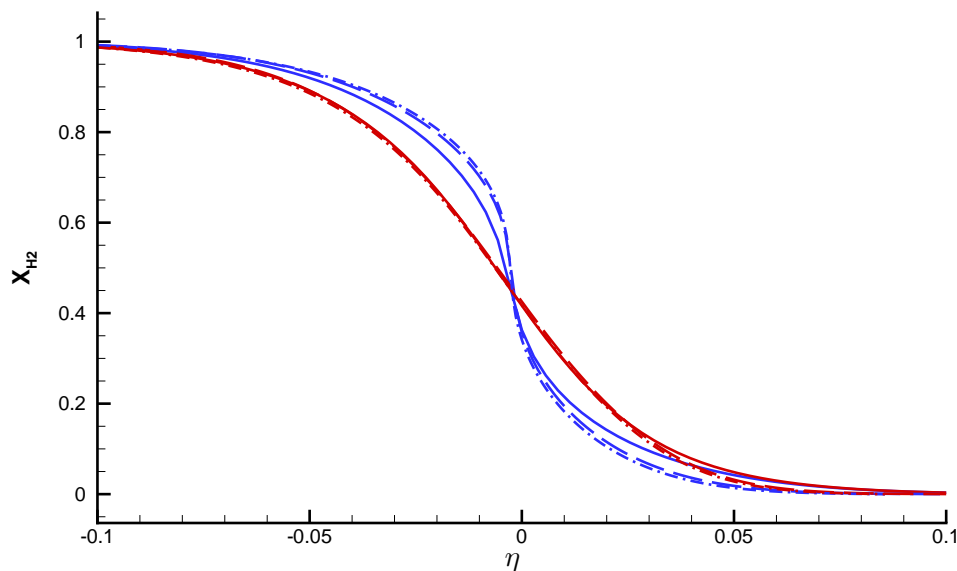


FIGURE II.17 – Profils de la fraction molaire d'hydrogène en fonction de l'abscisse autosimilaire  $\nabla Y_i$  (—) et  $\nabla(g_i/T)$  (—).

Le tracé en coordonnée autosimilaire montre de façon nette que les champs de fraction molaire suivent des profils paraboliques puisqu'avec ces coordonnées les profils se superposent. On notera une légère différence pour le profil en diffusion non idéale proche de l'entrée mais ce dernier est également le profil le plus raide pour lequel la diffusion numérique est la plus importante ce qui pourrait expliquer un profil plus diffus. Ce résultat valide l'approche auto-similaire avec un changement de variables parabolique utilisée à la section précédente.

## II.7 Conclusion

Les flux de diffusion non idéaux conduisent dans le cas d'une instabilité chimique à une décomposition spinodale. Une interface apparaît alors entre deux phases de composition différente qui s'accompagne généralement d'un saut de densité.

Lorsque l'interface apparaît la formulation classique monophasique ne permet plus de représenter le comportement du fluide. Cette situation possède de nombreuses similarités avec le cas d'une interface liquide/vapeur.

Dans cette thèse nous avons donc étendu des solutions proposées pour les interfaces subcritiques pour pouvoir traiter des interfaces liées à l'instabilité chi-



mique mais aussi pour maîtriser les instabilités thermodynamiques et les instabilités numériques en régime supercritique.

## II.8 Annexes

### II.8.1 Thermodynamique statistique hors équilibre

De manière à déterminer la forme générale des flux de diffusion de masse et d'énergie, on peut revenir à l'étude des processus microscopiques qui sont cachés sous la description macroscopique du système. Les résultats présentés dans cette annexe sont en grande partie due aux travaux de Joel Keizer [Kei87]. On reprend la situation de deux réacteurs homogènes des états  $\Xi^1 = (\mathcal{V}^1, \mathcal{E}^1, \mathcal{M}_1^1, \dots, \mathcal{M}_{n^e}^1)$  et  $\Xi^2 = (\mathcal{V}^2, \mathcal{E}^2, \mathcal{M}_1^2, \dots, \mathcal{M}_{n^e}^2)$  qui peuvent échanger de la masse et de l'énergie. L'entropie totale des deux systèmes est obtenue en faisant une simple somme des entropies extensives respectives :

$$\mathcal{S}^{tot}(\Xi^1, \Xi^2) = \mathcal{S}(\Xi^1) + \mathcal{S}(\Xi^2), \quad (\text{II.102})$$

On cherche à évaluer les conséquences macroscopiques de l'évolution stochastique des micro-états microscopiques. On considère un processus microscopique  $q$  qui conduit à des échanges de masse et d'énergie entre deux réacteurs homogènes 1 et 2 pour passer d'un état  $+$  à un état  $-$ . Le processus  $q$  peut être décomposé en un processus direct  $q^+$  qui représente la transition d'un cluster réactionnel  $(\Xi^{1+}, \Xi^{2+})$  vers le cluster  $(\Xi^{1-}, \Xi^{2-})$  et un processus inverse  $q^-$  qui représente la transition du cluster  $(\Xi^{1-}, \Xi^{2-})$  vers  $(\Xi^{1+}, \Xi^{2+})$

$$(\Xi^{1+}, \Xi^{2+}) \xrightleftharpoons[q^-]{q^+} (\Xi^{1-}, \Xi^{2-}). \quad (\text{II.103})$$

Lors du processus direct  $q^+$  les variations des grandeurs extensives du sous-système 1 sont données par le vecteur

$$(\omega_q)_1 = (\Xi^{1-} - \Xi^{1+}), \quad (\text{II.104})$$

et celle du sous-système 2 par

$$(\omega_q)_2 = (\Xi^{2-} - \Xi^{2+}). \quad (\text{II.105})$$

La conservation de masse et d'énergie donne la relation suivante

$$(\omega_q)_1 + (\omega_q)_2 = 0. \quad (\text{II.106})$$

La probabilité que le processus  $q^+$  se réalise, est donnée par le taux de transition  $V_q^+$  qui s'exprime, à l'ordre un du développement en série de Taylor de l'entropie, par

$$V_q^+(\Xi^1, \Xi^2) = \Omega_q \exp \left( -\frac{\partial_{\Xi} S(\Xi^1) \cdot \Xi^{1+} + \partial_{\Xi} S(\Xi^2) \cdot \Xi^{2+}}{k_B} \right), \quad (\text{II.107})$$

où  $\Omega_q$  est un taux de transition intrinsèque. De façon analogue, on définit le taux de transition  $V_q^-$  associé au processus inverse  $q^-$  par

$$V_q^-(\Xi^1, \Xi^2) = \Omega_q \exp \left( -\frac{\partial_{\Xi} S(\Xi^1) \cdot \Xi^{1-} + \partial_{\Xi} S(\Xi^2) \cdot \Xi^{2-}}{k_B} \right). \quad (\text{II.108})$$

On se place dans le cadre de réacteurs de petite taille  $\Delta$  dont les états sont voisins. Il est alors possible de linéariser les expressions (II.107) et (II.108) en introduisant la dérivée spatiale  $\partial_n$  suivant la normale  $n$  du réacteur 1 vers le réacteur 2 et l'état moyen entre les deux réacteurs  $\Xi^{12} = (\Xi^1 + \Xi^2)/2$

$$V_q^\pm(\Xi^1, \Xi^2) = \Omega_q \exp \left[ -\frac{1}{k_B} \left( \partial_\Xi S(\Xi^{12}) \cdot (\Xi^{1\pm} + \Xi^{2\pm}) + \Delta \partial_n (\partial_\Xi S(\Xi^{12})) \cdot \frac{\Xi^{2\pm} - \Xi^{1\pm}}{2} \right) \right]. \quad (\text{II.109})$$

La conservation de la masse et de l'énergie assure  $\Xi^{1+} + \Xi^{2+} = \Xi^{1-} + \Xi^{2-}$  en introduisant la notation  $\tilde{\Omega}_q$  définie par

$$\tilde{\Omega}_q = \Omega_q \exp \left( -\frac{1}{k_B} \partial_\Xi S(\Xi^{12}) \cdot (\Xi^{1+} + \Xi^{2+}) \right), \quad (\text{II.110})$$

il est possible de simplifier l'expression (II.109) en

$$V_q^\pm(\Xi^1, \Xi^2) = \tilde{\Omega}_q \exp \left( -\frac{\Delta}{k_B} \partial_n (\partial_\Xi S(\Xi^{12})) \cdot \frac{\Xi^{2\pm} - \Xi^{1\pm}}{2} \right). \quad (\text{II.111})$$

D'après Keizer, la dissipation associée aux processus  $q^+$  et  $q^-$  est donnée pour le réacteur 1 par

$$(\partial_t \Xi^1)_{q,dis} = (V_q^+ - V_q^-)(\omega_q)_1. \quad (\text{II.112})$$

Si l'on injecte les expressions des taux de transition  $V_q^+$  et  $V_q^-$  données en (II.111) et qu'on effectue une linéarisation des exponentielles

$$(\partial_t \Xi^1)_{q,dis} \simeq \frac{\tilde{\Omega}_q \Delta}{k_B} \partial_n (\partial_\Xi S(\Xi^{12})) \cdot \frac{\Xi^{2-} - \Xi^1 - \Xi^{2+} + \Xi^{1+}}{2} (\omega_q)_1 \quad (\text{II.113})$$

$$\simeq \frac{\tilde{\Omega}_q \Delta}{k_B} \partial_n (\partial_\Xi S)(\Xi^{12}) (\omega_q)_1 \otimes (\omega_q)_1^t. \quad (\text{II.114})$$

En faisant le bilan sur l'ensemble des processus élémentaires  $q$  possibles, on peut donner la forme générale du flux de dissipation

$$(\partial_t \Xi^1)_{dis} \simeq \sum_q \frac{\tilde{\Omega}_q \Delta}{k_B} \partial_n (\partial_\Xi S(\Xi^{12})) (\omega_q)_1 \otimes (\omega_q)_1^t. \quad (\text{II.115})$$

On peut définir la matrice de Keizer de taille  $(n^e + 1) \times (n^e + 1)$  définie comme

$$\mathbf{L} = \sum_q \frac{\tilde{\Omega}_q \Delta}{k_B} (\omega_q)_1 \otimes (\omega_q)_1^t. \quad (\text{II.116})$$

Cette définition met en évidence les propriétés de la matrice de Keizer qui est symétrique semi-définie positive. Les coefficients de la matrice de Keizer sont cependant hors de portée compte tenu de notre connaissance de la matière et il est donc nécessaire d'avoir recours à un autre moyen pour les déterminer.

On peut exprimer la dissipation donnée à l'équation (II.115) sous la forme

$$(\partial_t \Xi^1)_{dis} \simeq \mathbf{L} \nabla (\partial_\Xi \mathcal{S}). \quad (\text{II.117})$$

En remplaçant dans cette expression les dérivées partielles de l'entropie par rapport aux grandeurs extensives

$$\partial_\Xi \mathcal{S} = \left(-\frac{g_1}{T}, \dots, -\frac{g_{n^e}}{T}, \frac{1}{T}\right), \quad (\text{II.118})$$

on obtient l'expression générale des flux

$$\mathcal{J}_i = -\sum_{k=1}^{n^e} L_{i,k} \nabla \left(\frac{g_k}{T}\right) - L_{i,e} \nabla \left(-\frac{1}{T}\right), \quad 1 \leq i \leq n^e, \quad (\text{II.119})$$

$$\mathcal{Q} = -\sum_{k=1}^{n^e} L_{e,k} \nabla \left(-\frac{g_k}{T}\right) - L_{e,e} \nabla \left(-\frac{1}{T}\right). \quad (\text{II.120})$$

## II.8.2 Thermodynamique des processus irréversibles

La méthode de détermination des flux par la méthode des processus irréversibles est une approche globale qui fournit des conditions nécessaires sur la forme des flux pour respecter le second principe. Pour cela, il est nécessaire de calculer la production d'entropie à partir des équations de conservation de la masse (II.1), des espèces (II.2), de la quantité de mouvement (II.5) et de l'énergie (II.6). Il est également nécessaire d'ajouter la relation de Gibbs qui permet d'obtenir une équation de conservation de l'entropie

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathcal{S} + \Delta_s, \quad (\text{II.121})$$

où  $\mathcal{S}$  représente le flux d'entropie et  $\Delta_s$  le terme de production d'entropie. Après quelques manipulations des équations, on obtient le flux d'entropie défini comme

$$\mathcal{S} = \frac{1}{T} \left( \mathcal{Q} - \sum_{i=1}^{n^e} \mathcal{J}_i g_i \right) \quad (\text{II.122})$$

et le terme source d'entropie sous la forme

$$\Delta_s = +\frac{1}{T} \nabla \mathbf{v} : (-\mathbf{\Pi} + P\mathbf{I}) + \nabla \left(\frac{1}{T}\right) \cdot \mathcal{Q} + \sum_{i=1}^{n^e} \nabla \left(-\frac{g_i}{T}\right) \cdot \mathcal{J}_i. \quad (\text{II.123})$$

De manière à vérifier le second principe dans les différentes configurations possibles il faut avoir

$$\begin{cases} \nabla \mathbf{v} : (-\mathbf{\Pi} + P\mathbf{I}) & \geq 0, \\ \nabla \left(\frac{1}{T}\right) \cdot \mathcal{Q} + \sum_{i=1}^{n^e} \nabla \left(-\frac{g_i}{T}\right) \cdot \mathcal{J}_i & \geq 0, \end{cases} \quad (\text{II.124})$$

où l'on découple les phénomènes visqueux des phénomènes thermo-diffusifs.

Une solution de ce problème est selon la théorie des processus irréversibles [DGM84] sous la forme

$$\mathcal{J}_i = - \sum_{k=1}^{n^e} L_{i,k} \nabla \left( \frac{g_k}{T} \right) - L_{i,e} \nabla \left( -\frac{1}{T} \right), \quad 1 \leq i \leq n^e \quad (\text{II.125})$$

$$\mathcal{Q} = - \sum_{k=1}^{n^e} L_{e,k} \nabla \left( \frac{g_k}{T} \right) - L_{e,e} \nabla \left( -\frac{1}{T} \right), \quad (\text{II.126})$$

$$\Pi = P\mathbf{I} - \boldsymbol{\tau}, \quad (\text{II.127})$$

où  $\boldsymbol{\tau}$  est le tenseur des contraintes visqueuses évalué à partir des viscosités de cisaillement  $\eta$  et volumique  $\hat{\kappa}$ .

$$\boldsymbol{\tau} = \left( \hat{\kappa} - \frac{2}{3}\eta \right) \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbf{I} + \eta (\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^t), \quad (\text{II.128})$$

La matrice  $\mathbf{L}$  doit être symétrique et semi-définie positive de noyau  $\mathbb{R}(1, \dots, 1, 0)^t$  de manière à garantir la conservation de la masse. Cette approche ne donne cependant pas les constantes intervenant dans ces flux qui ne peuvent être déterminées que par une description physique des phénomènes à l'échelle moléculaire.

### II.8.3 Couche de mélange à écoulements potentiels

Pour résoudre le problème de couche de mélange monodimensionnelle autosimilaire, Illingworth [Ill49] et Stewartson [Ste49] ont proposé une méthode inspirée de la résolution des couches limites incompressibles avec les écoulements potentiels.

Le potentiel  $\psi$  vérifie

$$\frac{\partial \psi}{\partial y} = \rho u, \quad (\text{II.129})$$

$$-\frac{\partial \psi}{\partial x} = \rho v, \quad (\text{II.130})$$

et l'équation de conservation de la masse (II.82) est automatiquement vérifiée.

On cherche les solutions auto-similaires du problème de couche limite de manière à se ramener à un problème mono-dimensionnel. En suivant les travaux de Li [LN55], on effectue le changement de variables

$$\xi = \xi(x) = x \quad (\text{II.131})$$

$$\eta = \eta(x, y) \quad (\text{II.132})$$

où  $\xi$  est la nouvelle coordonnée longitudinale et  $\eta$  est la variable de similarité. Par la suite les indices  $\xi$  et  $\eta$  seront utilisés pour marquer les dérivées partielles dans ce nouveau jeu de variables. On suit également les hypothèses proposées par Li sur la

forme du potentiel, des champ de vitesse, de fractions massiques et d'enthalpie avec des états en plus et moins l'infini uniformes :

$$\begin{cases} \psi(x, y) &= N(x) \hat{f}(\eta) \\ u(x, y) &= \hat{f}'(\eta) \\ Y_i(x, y) &= \hat{Y}_i(\eta), \quad i = 1, 2 \\ h_t(x, y) &= \hat{h}_t(\eta) \end{cases} \quad (\text{II.133})$$

où  $N$  est une fonction qu'il reste à déterminer pour satisfaire l'hypothèse d'auto-similarité. En combinant la définition du potentiel II.129 et le nouveau changement de variables, on obtient :

$$\rho f_\eta(\xi, \eta) = \rho u = \frac{\partial \psi}{\partial y} = N(x) \frac{\partial \eta}{\partial y} f_\eta(\xi, \eta). \quad (\text{II.134})$$

Ce qui par simplification conduit à :

$$\frac{\partial \eta}{\partial y} = \frac{1}{N(x)} \rho. \quad (\text{II.135})$$

En intégrant suivant  $y$  on trouve l'expression de la variable de similarité :

$$\eta = \frac{1}{N(x)} \int_0^y \rho dy. \quad (\text{II.136})$$

En intégrant les changements de variables dans l'équation de quantité de mouvement longitudinale, on obtient après quelques étapes de calcul :

$$\frac{1}{N^2} (\mu \rho f_{\eta\eta})_\eta + \frac{1N_x}{N} f f_{\eta\eta} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} = \xi_x (f_\eta f_{\xi\eta} - f_\xi f_{\eta\eta}) \quad (\text{II.137})$$

où l'on n'a pas marqué explicitement les dépendances des différentes fonctions.

On ne cherche que les solutions auto-similaires du problème donc  $f = f(\eta)$  ce qui élimine les dérivées partielles de  $f$  par rapport à la coordonnée  $\xi$  ce qui conduit à l'équation :

$$\frac{1}{N^2} (\mu \rho f_{\eta\eta})_\eta + \frac{1N_x}{N} f f_{\eta\eta} = 0 \quad (\text{II.138})$$

Les conditions de similitude imposent :

$$N N_x = \text{constante} \quad (\text{II.139})$$

d'où en prenant une constante de 1 et en intégrant

$$N(x) = \sqrt{x} \quad (\text{II.140})$$

Ce qui donne l'expression de la variable de similarité :

$$\eta = \frac{1}{\sqrt{x}} \int_0^y \rho dy'. \quad (\text{II.141})$$

On retrouve dans le cas de densité constante une forme analogue au changement de variable parabolique classique  $\eta = y/\sqrt{x}$ .

Le système d'équations de conservation associé à ce changement de variable est alors

$$\partial_\eta P = 0, \quad (\text{II.142})$$

$$\frac{1}{2}\hat{f}\partial_{\eta\eta}\hat{f} = -\partial_\eta \left( \mu\hat{\rho}\partial_{\eta\eta}\hat{f} \right), \quad (\text{II.143})$$

$$\frac{1}{2}\hat{f}\partial_\eta\hat{Y}_1 = -\partial_\eta \left( \hat{\rho}^2 D_{12}^B \gamma_{12} \partial_\eta \hat{Y}_1 \right), \quad (\text{II.144})$$

$$\frac{1}{2}\hat{f}\partial_\eta\hat{h}_t = -\partial_\eta \left[ \hat{\rho}\lambda\partial_\eta\hat{T} + \hat{\rho}\mu\partial_\eta\hat{f}\partial_{\eta\eta}\hat{f} + \hat{\rho}^2 D_{12}^B \gamma_{12} \sum_{k=1}^2 \hat{h}_k \partial_\eta \hat{Y}_k \right]. \quad (\text{II.145})$$







# Méthode d'interface diffuse de type second gradient

---

Les instabilités thermodynamiques sont fréquemment rencontrées dans le cadre de la combustion cryotechnique. En effet, le combustible et le comburant sont stockés à de très faibles températures pour des raisons d'encombrement. L'oxygène en particulier arrive dans la chambre de combustion sans s'être réchauffé lors de son passage par les turbopompes. Il est donc injecté soit sous forme liquide pour des pressions subcritiques soit sous la forme d'un fluide dense pour des pressions de chambre supercritiques. Lorsqu'il est injecté sous forme liquide, il rencontre nécessairement l'instabilité mécanique en se réchauffant jusqu'à sa température de saturation. Pour les moteurs fonctionnant à des pressions nominales supercritiques, les instabilités thermodynamiques sont rencontrées pendant la montée en pression de la phase d'allumage, lorsque les ergols froids sont en contact au niveau de l'injection, ou en fonctionnement nominal quand l'eau créée dans la flamme diffuse vers l'oxygène froid.

De façon à pouvoir simuler l'ensemble du cycle de fonctionnement d'un moteur cryotechnique fonctionnant à des pressions supercritiques, nous cherchons un modèle qui soit capable de traiter à la fois les interfaces liquide/vapeur et les instabilités thermodynamiques chimiques. La problématique de l'apparition d'une interface a été très étudiée aux pressions subcritiques pour les interfaces liquide/vapeur. Il est donc naturel de s'inspirer des solutions développées pour ce problème, pour ensuite les étendre aux interfaces chimiques et au domaine supercritique.

Il existe cinq grandes catégories de méthodes pour représenter des interfaces liquide/vapeur. La première méthode consiste à discrétiser l'interface suivant des points de référence qui évoluent de façon lagrangienne [UT92, TBE<sup>+</sup>01]. La seconde méthode dite level-set définit l'interface comme une courbe de niveau correspondant au zéro d'une fonction continue définie sur tout l'espace [SSO94, SFSO98, Set99, DMP08]. La troisième méthode dite volume of fluid (VoF) ajoute une fonction caractéristique variant entre 0 et 1 entre les fluides de part et d'autre de l'interface.

Cette nouvelle variable possède sa propre équation de transport et permet de reconstruire le lieu de l'interface [HN81, LNS<sup>+</sup>94, KR95, GLN<sup>+</sup>99]. La quatrième approche consiste à introduire un terme correspondant à une tension de surface volumique dans la définition de l'énergie libre [vdW95, Kor01, CH58, AGW98]. Ce nouveau terme repose en général sur les gradients des grandeurs thermodynamiques d'où son nom de méthode de type second gradient. Enfin, la cinquième méthode consiste à définir les deux fluides de part et d'autre de l'interface sur l'ensemble du domaine étudié chacun occupant une fraction volumique de l'espace. Les fractions volumiques passent alors de zéro à un à la traversée de l'interface [BN86, KMB<sup>+</sup>01, SPA08]. Les trois premières solutions considèrent l'interface comme une surface par opposition aux deux dernières qui s'appuient sur une représentation de l'interface avec une extension spatiale et sont appelées méthodes d'interface diffuse.

Numériquement, des difficultés peuvent apparaître avant l'apparition de l'instabilité physique. En effet, au voisinage de la zone instable les fortes non linéarités de la thermodynamique et les forts gradients peuvent éprouver les flux numériques et les méthodes de type volume fini. Nous souhaitons donc que la méthode développée soit non seulement capable de traiter correctement les interfaces quand elles sont présentes mais qu'elle soit également capable de résoudre les difficultés numériques. Ces zones de forts gradients peuvent être dans une certaine mesure assimilées à des interfaces diffuses. Nous avons donc sélectionné et implémenté les deux méthodes d'interfaces diffuses de second gradient et multifluide pour résoudre des problèmes de combustion subcritique et supercritique.

Ce chapitre s'intéresse particulièrement à la méthode du second gradient, la méthode multifluide étant détaillée au chapitre V. La première section abordera les modifications induites par l'introduction d'une énergie volumique liée à une tension de surface volumique. Les sections suivantes donneront les expressions modifiées des flux de diffusion pour deux cas particuliers de l'expression de ce nouveau terme d'énergie volumique dans le cadre de fluides compressibles multiespèces. On conclura ce chapitre en étudiant le système associé à l'hypothèse bas-Mach dans une interface plane.

### III.1 Le modèle de van der Waals : interface liquide/vapeur d'un corps pur

La méthode d'interface de type second gradient a été introduite par van der Waals en 1893 pour décrire de manière continue les interfaces liquide-vapeur [vdW95]. Cette théorie s'inspire des phénomènes à l'échelle moléculaire où jouent les forces capillaires. L'effet de ces dernières est introduit dans la description macroscopique sous forme d'une énergie volumique. Dans le cadre de l'interface liquide vapeur van der Waals a utilisé une énergie volumique libre interne qui se décompose en une partie thermodynamique classique dépendant des grandeurs locales et d'une partie non locale évaluée à partir du gradient de densité.

Cette vision d'une énergie libre non-locale a ensuite été déclinée par Cahn et

Hilliard [CH58] pour décrire un ensemble de systèmes non-uniformes présentant des discontinuités entre deux phases. On peut ici citer les modèles Allen-Cahn ou ceux utilisant le tenseur de Korteweg [Kor01]. Les différentes variantes et domaines d'application ont fait l'objet d'un article de synthèse présenté par Anderson *et al.* [AGW98]. Parmi les applications récentes, on trouve l'étude du voisinage du point critique [Row82], les lignes triples [Sep96], la coalescence et l'impact d'une goutte sur une paroi [JLCD01] ou la détermination a priori du mode d'injection (spray ou diffus) pour des moteurs diesel [DO13].

Cette modification de la thermodynamique classique induit ensuite une modification des flux des différentes grandeurs par rapport aux équations de Navier-Stokes. Ces derniers peuvent être déduits à partir d'une étude du terme de production d'entropie et du second principe de la thermodynamique dans le cadre de la théorie des processus irréversibles.

### III.1.1 L'énergie libre volumique

Le modèle du second gradient de van der Waals repose sur une énergie libre du fluide pur qui est la combinaison de l'énergie libre thermodynamique classique et d'une énergie volumique liée aux forces de capillarité  $F^1$  de sorte que

$$F(T, \rho, \nabla \rho) = F^0(T, \rho) + F^1(\nabla \rho) \quad (\text{III.1})$$

Cette nouvelle énergie est évaluée à partir des variations de densité dans le fluide

$$F^1(\nabla \rho) = \frac{1}{2} \kappa |\nabla \rho|^2 \quad (\text{III.2})$$

Les liens étroits entre les différentes grandeurs thermodynamiques entraînent des répercussions sur la pression et l'énergie interne. L'enthalpie libre massique s'obtient directement à partir de l'énergie libre et n'est pas modifiée comme on peut le voir

$$g(T, \rho, \nabla \rho) = h^0(T, \rho) = \left( \frac{\partial F}{\partial \rho} \right)_{T, \nabla \rho} = \left( \frac{\partial F}{\partial \rho} \right)_{T, \nabla \rho} = g^0(T, \rho)$$

La modification sur la pression s'exprime :

$$P = G - F = \rho g - F = \rho g^0 - F^0 - F^1$$

La nouvelle pression thermodynamique peut donc se décomposer comme la pression thermodynamique classique fonction uniquement des grandeurs locales à laquelle on soustrait la force volumique de capillarité.

$$P(T, \rho, \nabla \rho) = P^0(T, \rho) - F^1(\nabla \rho) \quad (\text{III.3})$$

L'entropie et l'enthalpie massiques quant à elles ne sont pas impactées car l'on suppose que l'énergie volumique de capillarité,  $F^1$ , dépend uniquement des gradients

de densité.

$$s(T, \rho, \nabla \rho) = \left( - \left( \frac{\partial F^0}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial F^1}{\partial T} \right)_V \right) \frac{1}{\rho} \quad (\text{III.4})$$

$$s(T, \rho, \nabla \rho) = s^0(T, \rho) \quad (\text{III.5})$$

$$h(T, \rho, \nabla \rho) = h^0(T, \rho) \quad (\text{III.6})$$

L'énergie interne massique étant obtenue par soustraction à l'énergie libre interne de l'entropie multipliée par la température, elle subit les mêmes modifications que l'énergie libre interne.

$$e(T, \rho, \nabla \rho) = e^0(T, \rho) + \frac{F^1(\nabla \rho)}{\rho} \quad (\text{III.7})$$

### III.1.2 Équations de transport avec second gradient

Ces modifications de la thermodynamique conduisent également à des modifications dans l'expression des flux de diffusion. Dans le cas d'un équilibre liquide/vapeur d'un fluide pur les équations de transport peuvent s'écrire sous la forme [Jam05] :

– la masse

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (\text{III.8})$$

– la quantité de mouvement

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla \cdot \left[ \left( P^0 - \frac{\kappa}{2} |\nabla \rho|^2 - \kappa \rho \Delta \rho \right) \mathbf{I} + \kappa \nabla \rho \otimes \nabla \rho \right] + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}, \quad (\text{III.9})$$

– l'énergie totale

$$\begin{aligned} \rho \frac{dE}{dt} = & -\nabla \cdot [-\lambda \nabla T + \kappa \rho \nabla \cdot \mathbf{v} \nabla \rho] \\ & + \nabla \cdot \left[ \mathbf{v} \cdot \left( - \left( P^0 - \frac{\kappa}{2} |\nabla \rho|^2 - \kappa \rho \Delta \rho \right) \mathbf{I} - \kappa \nabla \rho \otimes \nabla \rho + \boldsymbol{\tau} \right) \right], \end{aligned} \quad (\text{III.10})$$

– l'énergie interne

$$\begin{aligned} \rho \frac{de}{dt} = & -\nabla \cdot [-\lambda \nabla T + \kappa \rho \nabla \cdot \mathbf{v} \nabla \rho] \\ & + \nabla \cdot \left[ \mathbf{v} : \left[ - \left( P^0 - \frac{\kappa}{2} |\nabla \rho|^2 - \kappa \rho \Delta \rho \right) \mathbf{I} - \kappa \nabla \rho \otimes \nabla \rho + \boldsymbol{\tau} \right] \right], \end{aligned} \quad (\text{III.11})$$

### III.1.3 Calcul du paramètre de capillarité $\kappa$

Pour donner une expression des flux de diffusion simple, l'hypothèse d'un coefficient  $\kappa$  indépendant de la température est nécessaire. On va voir ici la légitimité de cette hypothèse.

Suivant Lin, la force de tension de surface peut s'exprimer à partir de la densité de particule  $\mathbf{n}$  pour un fluide pur par  $F^1 = \bar{\kappa} |\nabla \mathbf{n}|^2$  [LDM07] et cette formulation

est alors équivalente à un changement de variable près à l'expression (III.1). Une corrélation est proposée pour déterminer le paramètre  $\bar{\kappa}$  :

$$\ln \left( \frac{\bar{\kappa}}{ab^{2/3}} \mathcal{N}_A^{8/3} \right) = \kappa_0 + \kappa_1 \ln T^* + \kappa_2 (\ln T^*)^2 \quad (\text{III.12})$$

où la température réduite  $T^* = 1 - T/T_c$ ,  $a$  et  $b$  sont la pression de cohésion massique et le covolume utilisés dans l'équation d'état SRK et les constantes  $\kappa_0$ ,  $\kappa_1$  et  $\kappa_2$  sont déterminées à partir des grandeurs caractéristiques du fluide, le facteur de compressibilité critique  $Z_c$ , le facteur acentrique  $f_a$  et le moment dipolaire réduit en Debye  $\mu_r = \mu P_c / (1,01325 T_c^2)$ .

$$\kappa_0 = -3,471 + 4,927 Z_c + 13,085 Z_c^2 - 2,067 f_a + 1,891 f_a^2 - 4,600 \times 10^{-6} \mu_r^2 \quad (\text{III.13})$$

$$\kappa_1 = -1,690 + 2,311 Z_c + 5,644 Z_c^2 - 1,027 f_a + 1,424 f_a^2 - 1,403 \times 10^{-6} \mu_r^2 \quad (\text{III.14})$$

$$\kappa_2 = -0,318 + 0,299 Z_c + 1, Z_c^2 - 0,174 f_a + 0,157 f_a^2 + 0,077 \times 10^{-6} \mu_r^2 \quad (\text{III.15})$$

En faisant le changement de variables inverse on retrouve donc le paramètre  $\kappa$  à partir de  $\bar{\kappa}$  qu'on exprimera en  $\text{cm}^7 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ .

Un premier point à noter est que la formulation proposée par Lin diverge au voisinage de la température critique. En reprenant l'expression des coefficients donnés dans [LDM07], on présente sur la figure III.1 l'évolution du paramètre  $\kappa$  pour l'oxygène. Sur sa plage de validité, le paramètre est quasiment constant. L'erreur d'approximation sera donc pratiquement invisible par la suite. Par ailleurs cela permet d'étendre facilement le domaine de validité à des températures supérieures à la température critique.

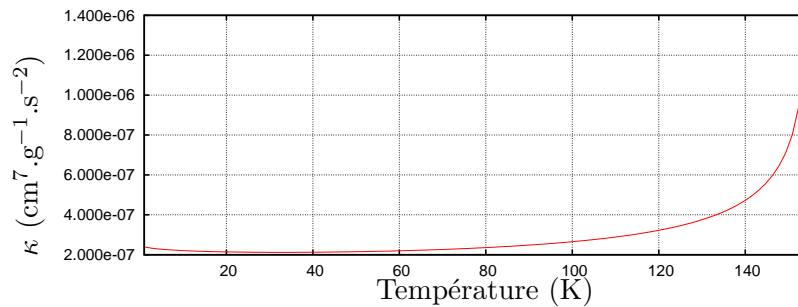


FIGURE III.1 – Evolution du paramètre de capillarité physique de l'oxygène à partir de la corrélation (III.12).

## III.2 Généralisation aux mélanges

Les écoulements considérés dans les moteurs cryotechniques étant multiespèces et compressibles, nous avons donc cherché une formulation des interfaces diffuses étendue au cadre des mélanges multiespèces. En reprenant la démarche de van der Waals, on ajoute à l'énergie libre classique  $F^0$  qui dépend de la température et des masses volumiques spécifiques des espèces  $\rho_i$ , un terme de capillarité  $F^1$  qui dépend des gradients des masses volumiques spécifiques  $\nabla\rho_i$ . On peut donc écrire cette énergie libre sous sa forme la plus générale

$$F(T, \rho_1, \dots, \rho_n^e, \nabla\rho_1, \dots, \nabla\rho_n^e) = F^0(T, \rho_1, \dots, \rho_n^e) + F^1(\nabla\rho_1, \dots, \nabla\rho_n^e). \quad (\text{III.16})$$

Cette modification de la thermodynamique change l'expression des flux de diffusion. Nous allons donc déterminer leur nouvelle formulation à partir de la théorie des processus irréversibles.

### III.2.1 Équations de conservation

La théorie des processus irréversibles repose sur l'étude du terme de production d'entropie induit par les équations de conservation. La production d'entropie doit être positive en accord avec le second principe. Cela permet de définir des contraintes sur la forme des flux de diffusion apparaissant dans les équations de conservation. En reprenant les expressions générales données par les équations (II.1) à (II.6), on obtient le système suivant :

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (\text{III.17})$$

$$\rho \frac{dY_i}{dt} = -\nabla \cdot \mathcal{J}_i + M_i \omega_i, \quad 1 \leq i \leq n^e, \quad (\text{III.18})$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{\Pi}, \quad (\text{III.19})$$

$$\rho \frac{d}{dt} \left( e + \frac{1}{2} |\mathbf{v}|^2 \right) = -\nabla \cdot (\mathcal{Q} + \mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{v}). \quad (\text{III.20})$$

On cherche à déterminer les nouvelles expressions des flux d'espèces  $\mathcal{J}_i$ , de chaleur  $\mathcal{Q}$  et de quantité de mouvement  $\mathbf{\Pi}$ .

### III.2.2 Les dérivées totales

L'extension du jeu de variables dont dépend la nouvelle thermodynamique modifie également l'expression des différentes dérivées totales. Pour exprimer la dérivée totale de l'énergie libre interne, il est nécessaire d'introduire les dérivées partielles par rapport aux gradients des masses volumiques spécifiques  $\phi_i$  :

$$dF = -SdT + \sum (g_i d\rho_i + \phi_i d\nabla\rho_i) \quad (\text{III.21})$$

$$\text{où } \phi_i = \frac{\partial F}{\partial \nabla \rho_i} \quad (\text{III.22})$$

Les autres dérivées totales peuvent ensuite être entièrement déterminées sans avoir à introduire de nouvelle notation. Une légère manipulation des relations de Gibbs permet d'obtenir la dérivée totale de l'entropie qui intervient dans le calcul du terme de production d'entropie

$$Tds = de - \frac{1}{\rho} \sum (g_i dY_i + \phi_i d\nabla \rho_i) - P \frac{1}{\rho^2} d\rho \quad (\text{III.23})$$

### III.2.3 Production d'entropie

En combinant les équations (III.17) à (III.20) et (III.23), il est possible d'écrire une équation de conservation de l'entropie

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{S} + \Delta_s \quad (\text{III.24})$$

où  $\mathbf{S}$  représente le flux d'entropie et  $\Delta_s$  le terme de production d'entropie. En utilisant la relation de Gibbs (III.23), le terme de production d'entropie se réécrit :

$$\Delta_s = \frac{1}{T} \left[ \rho \frac{de}{dt} - P \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} + \sum \left( -g_i \rho \frac{dY_i}{dt} - \phi_i \frac{d\nabla \rho_i}{dt} \right) \right] + \nabla \cdot \mathbf{S}.$$

On poursuit en réexprimant le terme  $\phi_i d\nabla \rho_i / dt$

$$\begin{aligned} \phi_i \frac{d\nabla \rho_i}{dt} &= \phi_i \left( \frac{\partial \nabla \rho_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \nabla \rho_i \right) \\ &= \dots \\ &= \nabla \cdot \left( \phi_i \frac{d\rho_i}{dt} \right) - \frac{d\rho_i}{dt} \nabla \cdot \phi_i - (\phi_i \otimes \nabla \rho_i) : \nabla \mathbf{v} \\ &= \nabla \cdot \left( \phi_i \frac{d\rho_i}{dt} \right) - \left( Y_i \frac{d\rho}{dt} + \rho \frac{dY_i}{dt} \right) \nabla \cdot \phi_i - (\phi_i \otimes \nabla \rho_i) : \nabla \mathbf{v}, \end{aligned}$$

qu'on réintroduit ensuite dans le calcul de la production d'entropie

$$\begin{aligned} \Delta_s &= \nabla \cdot \mathbf{S} + \frac{1}{T} \left[ \rho \frac{de}{dt} - \frac{1}{\rho} \left( P - \sum \rho_i \nabla \cdot \phi_i \right) \frac{d\rho}{dt} \right. \\ &\quad \left. + \sum \left( (\nabla \cdot \phi_i - g_i) \rho \frac{dY_i}{dt} - \nabla \cdot \left( \phi_i \frac{d\rho_i}{dt} \right) + (\phi_i \otimes \nabla \rho_i) : \nabla \mathbf{v} \right) \right]. \end{aligned}$$

On utilise les équations (IV.1), (IV.3) et (IV.4) pour substituer les dérivées to-



tales de masse, de fractions volumiques et d'énergie interne :

$$\begin{aligned}
\frac{1}{T\rho} \left( P - \sum \rho_i \nabla \cdot \phi_i \right) \frac{d\rho}{dt} &= -\frac{1}{T} \left( P - \sum \rho_i \nabla \cdot \phi_i \right) \nabla \cdot \mathbf{v}, \\
\frac{1}{T} (\nabla \cdot \phi_i - g_i) \rho \frac{dY_i}{dt} &= -\frac{1}{T} (\nabla \cdot \phi_i - g_i) \nabla \cdot \mathcal{J}_i \\
&= -\nabla \cdot \left( \frac{1}{T} (\nabla \cdot \phi_i - g_i) \mathcal{J}_i \right) + \mathcal{J}_i \cdot \nabla \left( \frac{\nabla \cdot \phi_i}{T} - \frac{g_i}{T} \right), \\
\frac{1}{T} \rho \frac{de}{dt} &= -\frac{1}{T} (\nabla \cdot \mathcal{Q} + \mathbf{\Pi} : \nabla \mathbf{v}) \\
&= -\nabla \cdot \left( \frac{1}{T} \mathcal{Q} \right) - \frac{1}{T^2} \nabla T \cdot \mathcal{Q} - \frac{1}{T} \nabla \mathbf{v} : \mathbf{\Pi},
\end{aligned}$$

On refactorise ensuite les différents termes de manière à faire apparaître les flux d'entropie

$$\mathcal{S} = \frac{1}{T} \left( \mathcal{Q} - \sum \mathcal{J}_i (g_i - \nabla \cdot \phi_i) + \sum \phi_i \frac{d\rho_i}{dt} \right), \quad (\text{III.25})$$

et on obtient finalement la production d'entropie comme

$$\begin{aligned}
\Delta_s &= \frac{1}{T} \nabla \mathbf{v} : \left[ -\mathbf{\Pi} + \left( P - \sum (\rho_i \nabla \phi_i) \right) \mathbf{I} + \sum (\phi_i \otimes \nabla \rho_i) \right] \\
&\quad + \nabla \cdot \left( \frac{1}{T} \right) \cdot \left[ \mathcal{Q} + \sum \phi_i \frac{d\rho_i}{dt} \right] + \sum \left[ \nabla \cdot \left( \frac{\nabla \cdot \phi_i}{T} - \frac{g_i}{T} \right) \cdot \mathcal{J}_i \right].
\end{aligned}$$

### III.2.4 Flux de diffusion avec les termes de second gradient

A partir d'une étude de la source d'entropie et du second principe de la thermodynamique, on déduit grâce à la théorie des processus irréversibles les formes modifiées de  $\mathbf{\Pi}$ ,  $\mathcal{J}_i$  et  $\mathcal{Q}$ . On peut écrire ces flux sous une forme voisine des flux de diffusion non idéaux grâce à la matrice de Keizer  $\mathbf{L}$  présentée au chapitre II.

$$\mathbf{\Pi} = \left( P^0 - F^1 - \sum (\rho_i \nabla \phi_i) \right) \mathbf{I} + \sum (\phi_i \otimes \nabla \rho_i) - \boldsymbol{\tau}, \quad (\text{III.26})$$

$$\mathcal{J}_i = - \sum_{k=1}^{n^e} L_{i,k} \nabla \left( \frac{g_i}{T} - \frac{\nabla \cdot \phi_i}{T} \right) - L_{i,e} \nabla \left( -\frac{1}{T} \right), \quad (\text{III.27})$$

$$\mathcal{Q} + \sum \phi_i \frac{d\rho_i}{dt} = - \sum_{k=1}^{n^e} L_{e,k} \nabla \left( \frac{g_i}{T} - \frac{\nabla \cdot \phi_i}{T} \right) - L_{e,e} \nabla \left( -\frac{1}{T} \right). \quad (\text{III.28})$$

Cette formulation introduit deux phénomènes, une modification de la pression effective et une modification du potentiel chimique  $\hat{g}_i = g_i - \nabla \cdot \phi_i$ . On suppose par la suite que les coefficients de la matrice de Keizer déterminés au chapitre précédent ne sont pas modifiés par l'ajout des nouveaux termes.

### III.3 Le cas général de l'énergie $F^1 = 1/2 \sum \kappa_{ij} \nabla \rho_i \nabla \rho_j$

Une des formulations les plus générales du terme d'énergie libre de capillarité peut être donnée par

$$F^1(\nabla \rho_1, \dots, \nabla \rho_{n^e}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{n^e} \kappa_{ij} \nabla \rho_i \nabla \rho_j \quad (\text{III.29})$$

où les coefficients  $\kappa_{ij}$  sont des coefficients de capillarité binaires que l'on peut supposer symétriques. Les potentiels découlant de cette formulation sont

$$\phi_i = \sum_{j=1}^{n^e} \kappa_{ij} \nabla \rho_j \quad (\text{III.30})$$

#### III.3.1 Flux simplifiés

Les expressions des flux de diffusion peuvent alors se réécrire

$$\mathbf{\Pi} = \left[ P^0 - \sum_{ij} \kappa_{ij} \left( \frac{\nabla \rho_i \nabla \rho_j}{2} + \rho_i \Delta \rho_j \right) \right] \mathbf{I} + \sum_{ij} \kappa_{ij} \nabla \rho_j \otimes \nabla \rho_i - \boldsymbol{\tau} \quad (\text{III.31})$$

$$\mathcal{J}_i = - \sum_{k=1}^{n^e} L_{i,k} \nabla \left( \frac{g_k - \sum_j \kappa_{kj} \nabla \rho_j}{T} \right) - L_{i,e} \nabla \left( -\frac{1}{T} \right) \quad (\text{III.32})$$

$$\mathcal{Q} = - \sum_{k=1}^{n^e} L_{e,k} \nabla \left( \frac{g_k - \sum_j \kappa_{kj} \nabla \rho_j}{T} \right) - L_{e,e} \nabla \left( -\frac{1}{T} \right) + \sum_{k,j=1}^{n^e} \kappa_{kj} \rho_k \nabla \rho_j \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (\text{III.33})$$

#### III.3.2 Équations de bilan avec le second gradient

On peut désormais réintroduire les flux calculés précédemment dans les équations de conservation. On obtient donc pour la conservation de la masse

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (\text{III.34})$$

pour la quantité de mouvement

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla \cdot \left[ \left( P^0 - \sum_{ij} \kappa_{ij} \left( \frac{\nabla \rho_i \nabla \rho_j}{2} + \rho_i \Delta \rho_j \right) \right) \mathbf{I} \sum_{ij} \nabla \kappa_{ij} \rho_j \otimes \nabla \rho_i \right] + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}, \quad (\text{III.35})$$

pour les espèces

$$\rho \frac{dY_i}{dt} = \nabla \cdot \left[ \sum_{k=1}^{n^e} L_{i,k} \nabla \left( \frac{g_k - \sum_j \kappa_{kj} \nabla \rho_j}{T} \right) + L_{i,e} \nabla \left( -\frac{1}{T} \right) \right], \quad (\text{III.36})$$

pour l'énergie totale

$$\begin{aligned} \rho \frac{dE}{dt} = & \nabla \cdot \left[ \sum_{k=1}^{n^e} L_{e,k} \nabla \left( \frac{g_k - \sum_j \kappa_{kj} \nabla \rho_j}{T} \right) + L_{e,e} \nabla \left( -\frac{1}{T} \right) - \sum_{k,j=1}^{n^e} \kappa_{kj} \rho_k \nabla \rho_j \nabla \cdot \mathbf{v} \right] \\ & + \nabla \left[ \mathbf{v} \cdot \left( -\left( P^0 - \sum_{k,j=1}^{n^e} \kappa_{kj} \left( \frac{\nabla \rho_k \nabla \rho_j}{2} + \rho_k \Delta \rho_j \right) \right) \mathbf{I} - \sum_{k,j=1}^{n^e} \kappa_{kj} \nabla \rho_j \otimes \nabla \rho_i + \boldsymbol{\tau} \right) \right], \end{aligned} \quad (\text{III.37})$$

pour l'énergie interne

$$\begin{aligned} \rho \frac{de}{dt} = & \nabla \cdot \left[ \sum_{k=1}^{n^e} L_{e,k} \nabla \left( \frac{g_k - \sum_j \kappa_{kj} \nabla \rho_j}{T} \right) + L_{e,e} \nabla \left( -\frac{1}{T} \right) - \sum_{k,j=1}^{n^e} \kappa_{kj} \rho_k \nabla \rho_j \nabla \cdot \mathbf{v} \right] \\ & + \nabla \mathbf{v} : \left[ -\left( P^0 - \sum_{k,j=1}^{n^e} \kappa_{kj} \left( \frac{\nabla \rho_k \nabla \rho_j}{2} + \rho_k \Delta \rho_j \right) \right) \mathbf{I} - \sum_{k,j=1}^{n^e} \kappa_{kj} \nabla \rho_j \otimes \nabla \rho_i + \boldsymbol{\tau} \right], \end{aligned} \quad (\text{III.38})$$

pour l'énergie de capillarité

$$\begin{aligned} \rho d_t \left( \frac{\nabla \rho_i \nabla \rho_j}{\rho} \right) = & - \nabla \cdot (\nabla \rho_i \mathbf{v} \cdot \nabla (\nabla \rho_j) + \nabla \rho_j \mathbf{v} \cdot \nabla (\nabla \rho_i)) - (\nabla \rho_i \otimes \nabla \rho_j + \nabla \rho_j \otimes \nabla \rho_i) : \nabla \mathbf{v} \\ & + (\rho_i \Delta \rho_j + \rho_j \Delta \rho_i) \nabla \cdot \mathbf{v} - \Delta \rho_i \nabla \cdot (\mathbf{v} \rho_j) - \Delta \rho_j \nabla \cdot (\mathbf{v} \rho_i) + \frac{1}{2} \nabla \cdot \mathbf{v} \nabla \rho_i \nabla \rho_j, \end{aligned} \quad (\text{III.39})$$

pour l'énergie interne classique

$$\begin{aligned} \rho \frac{de^0}{dt} = & \nabla \cdot \left[ \sum_{k=1}^{n^e} L_{e,k} \nabla \left( \frac{g_k - \sum_j \kappa_{kj} \nabla \rho_j}{T} \right) + L_{e,e} \nabla \left( -\frac{1}{T} \right) \right] \\ & + \nabla \mathbf{v} : [-P^0 \mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}] + \sum_{k,j=1}^{n^e} \kappa_{kj} \Delta \rho_k \nabla \cdot (\mathbf{v} \rho_j), \end{aligned} \quad (\text{III.40})$$

et pour l'enthalpie interne classique

$$\begin{aligned} \rho \frac{dh^0}{dt} = & \nabla \cdot \left[ \sum_{k=1}^{n^e} L_{e,k} \nabla \left( \frac{g_k - \sum_j \kappa_{kj} \nabla \rho_j}{T} \right) + L_{e,e} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \right] \\ & + \nabla \mathbf{v} : \boldsymbol{\tau} + \frac{\partial P^0}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla P^0 + \sum_{k,j=1}^{n^e} \kappa_{kj} \Delta \rho_k \nabla \cdot (\mathbf{v} \rho_j). \end{aligned} \quad (\text{III.41})$$

### III.4 Le cas particulier de l'énergie $F^1 = \kappa/2 |\nabla \rho|^2$

Si l'on considère que certaines espèces sont sous forme de traces, par exemple lors de la transition dense dilué de l'oxygène dans une flamme, ou si l'on considère

que les différents coefficients  $\kappa_i$ ,  $1 \leq i \leq n^e$  sont égaux, la formulation précédente dégénère vers l'expression de l'énergie de capillarité proposée par van der Waals pour décrire une interface liquide vapeur d'un corps pur

$$F^1(\nabla \rho_i) = \frac{\kappa}{2} |\nabla \rho|^2 = \frac{\kappa}{2} \left| \sum_i \nabla \rho_i \right|^2. \quad (\text{III.42})$$

Cette formulation simplifie de manière non négligeable l'expression des différentes dérivées partielles  $\phi_i$  qui se réduisent toutes à la même expression

$$\phi_i = \left( \frac{\partial F^1}{\partial \nabla \rho_i} \right) = \kappa \sum_j \nabla \rho_j = \kappa \nabla \rho \quad , 1 \leq i \leq n^e. \quad (\text{III.43})$$

### III.4.1 Flux simplifiés

Les flux s'en trouvent eux aussi allégés en particulier, le second gradient ne joue pas dans ce cas sur les flux d'espèces et de chaleur

$$\mathbf{\Pi} = - \left( P^0 - \frac{\kappa}{2} |\nabla \rho|^2 - \kappa \rho \Delta \rho \right) \mathbf{I} - \kappa \nabla \rho \otimes \nabla \rho + \boldsymbol{\tau}, \quad (\text{III.44})$$

$$\mathcal{J}_i = - \sum_{k=1}^{n^e} L_{i,k} \nabla \left( \frac{g_k}{T} \right) + L_{i,e} \nabla \left( \frac{1}{T} \right), \quad (\text{III.45})$$

$$\mathcal{Q} = - \sum_{k=1}^{n^e} L_{e,k} \nabla \left( \frac{g_k}{T} \right) + L_{e,e} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + \kappa \rho \nabla \rho \nabla \cdot \mathbf{v}. \quad (\text{III.46})$$

Seul le tenseur de pression est modifié par rapport à la formulation sans le modèle de second gradient. Si l'on utilise l'expression des coefficients de la matrice de Keizer donnée au chapitre précédent on peut écrire ces flux sous la forme

$$\mathbf{\Pi} = - \left( P^0 - \frac{\kappa}{2} |\nabla \rho|^2 - \kappa \rho \Delta \rho \right) \mathbf{I} - \kappa \nabla \rho \otimes \nabla \rho + \boldsymbol{\tau} \quad (\text{III.47})$$

$$\mathcal{J}_i = - \sum_{k=1}^{n^e} \rho Y_i D_{i,k} X_k \nabla (\mu_k)_T + \rho Y_i \theta_i \nabla (\ln(T)) \quad (\text{III.48})$$

$$\mathcal{Q} = \sum_{k=1}^{n^e} h_k \mathcal{J}_k - \frac{\rho R T}{M} \sum_{k=1}^{n^e} \theta_k X_k \nabla (\mu_k)_T + \lambda \nabla T + \kappa \rho \nabla \rho \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (\text{III.49})$$

### III.4.2 Équations de bilan avec le second gradient

On peut désormais réintroduire ces flux calculés dans les équations de conservation. On obtient donc pour la masse

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (\text{III.50})$$

pour la quantité de mouvement

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla \cdot \left[ \left( P^0 - \frac{\kappa}{2} |\nabla \rho|^2 - \kappa \rho \Delta \rho \right) \mathbf{I} + \kappa \nabla \rho \otimes \nabla \rho \right] + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}, \quad (\text{III.51})$$

pour les espèces

$$\rho \frac{dY_i}{dt} = \nabla \cdot \left[ \sum_{k=1}^{n^e} \rho Y_i D_{i,k} X_k \nabla (\mu_k)_T - \rho Y_i \theta_i \nabla (\ln(T)) \right], \quad (\text{III.52})$$

pour l'énergie totale

$$\begin{aligned} \rho \frac{dE}{dt} = & \nabla \cdot \left[ - \sum_{k=1}^{n^e} h_k \mathcal{J}_k + \frac{\rho RT}{M} \sum_{k=1}^{n^e} \theta_k X_k \nabla (\mu_k)_T + \kappa \nabla T - \kappa \rho \nabla \rho \nabla \cdot \mathbf{v} \right] \\ & + \nabla \cdot \left[ \mathbf{v} \cdot \left( - \left( P^0 - \frac{\kappa}{2} |\nabla \rho|^2 - \kappa \rho \Delta \rho \right) \mathbf{I} - \kappa \nabla \rho \otimes \nabla \rho + \boldsymbol{\tau} \right) \right], \end{aligned} \quad (\text{III.53})$$

pour l'énergie interne

$$\begin{aligned} \rho \frac{de}{dt} = & \nabla \cdot \left[ - \sum_{k=1}^{n^e} h_k \mathcal{J}_k + \frac{\rho RT}{M} \sum_{k=1}^{n^e} \theta_k X_k \nabla (\mu_k)_T + \kappa \nabla T - \kappa \rho \nabla \rho \nabla \cdot \mathbf{v} \right] \\ & + \nabla \mathbf{v} : \left[ - \left( P^0 - \frac{\kappa}{2} |\nabla \rho|^2 - \kappa \rho \Delta \rho \right) \mathbf{I} - \kappa \nabla \rho \otimes \nabla \rho + \boldsymbol{\tau} \right], \end{aligned} \quad (\text{III.54})$$

pour l'énergie de capillarité

$$\rho d_t \left( \frac{1}{2} |\nabla \rho|^2 \right) = -\nabla \cdot (\kappa \rho \nabla \rho \nabla \cdot \mathbf{v}) - \kappa \nabla \rho \otimes \nabla \rho : \nabla \mathbf{v} + \nabla \cdot \mathbf{v} \left( \kappa \rho \Delta \rho + \frac{1}{2} |\nabla \rho|^2 \right), \quad (\text{III.55})$$

pour l'énergie interne classique

$$\rho \frac{de^0}{dt} = \nabla \cdot \left[ - \sum_{k=1}^{n^e} h_k \mathcal{J}_k + \frac{\rho RT}{M} \sum_{k=1}^{n^e} \theta_k X_k \nabla (\mu_k)_T + \kappa \nabla T \right] + \nabla \mathbf{v} : \boldsymbol{\tau} - P^0 \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (\text{III.56})$$

et pour l'enthalpie interne classique

$$\rho \frac{dh^0}{dt} = \nabla \cdot \left[ - \sum_{k=1}^{n^e} h_k \mathcal{J}_k + \frac{\rho RT}{M} \sum_{k=1}^{n^e} \theta_k X_k \nabla (\mu_k)_T + \kappa \nabla T \right] + \nabla \mathbf{v} : \boldsymbol{\tau} + \frac{\partial P^0}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla P^0. \quad (\text{III.57})$$

### III.5 Limite bas-Mach pour une interface plane

De manière à compléter cette étude et illustrer dans un cas simplifié l'apport de la méthode du second gradient, on développe ce modèle pour une interface plane dans la limite des faibles nombres de Mach. Cette approche se justifie par le fait que

le nombre de Mach est généralement faible dans les flammes de diffusion et dans la limite des flammelettes, les flammes de diffusion peuvent se ramener à l'étude de flamme localement plane.

La pression  $P^0$  peut se développer suivant une série en puissance du nombre de Mach  $M$

$$P^0 = \bar{P}^0 + M^2 \tilde{P}^0 \quad (\text{III.58})$$

où  $\bar{P}^0$  représente la pression du fluide à l'ordre zéro et  $\tilde{P}^0$  représente la perturbation. L'ensemble des propriétés thermodynamiques peuvent alors être évaluées à partir de la pression  $\bar{P}^0$ .

En injectant ce développement dans l'équation de conservation de la quantité de mouvement (III.51) donne à l'ordre zéro

$$\nabla \cdot \mathbf{\Pi}^0 = \nabla \cdot \left[ \left( \bar{P}^0 - \frac{\kappa}{2} |\nabla \rho|^2 - \kappa \rho \Delta \rho \right) \mathbf{I} + \kappa \nabla \rho \otimes \nabla \rho \right] = 0. \quad (\text{III.59})$$

Dans la limite  $\kappa = 0$ , on retrouve la relation classique  $\nabla \bar{P}^0 = 0$  qui implique que la pression est spatialement uniforme. Lorsque les effets de capillarité sont non-nuls l'analyse est plus complexe.

On fait donc l'hypothèse d'une interface plane telle que toutes les quantités puissent s'exprimer en fonction de la distance normale à l'interface  $\zeta$ , la masse volumique est donnée par  $\rho = \rho(t, \zeta)$ , la pression par  $\bar{P}^0 = \bar{P}^0(t, \zeta)$  et pour toute grandeur  $\psi$  on a  $\psi = \psi(t, \zeta)$ .

Dans la limite des faibles nombres de Mach le tenseur symétrique de pression  $\mathbf{\Pi}^0$  peut s'écrire à l'ordre zéro du développement

$$\mathbf{\Pi}^0 = \left( \bar{P}^0 - \frac{1}{2} \kappa \rho'^2 - \kappa \rho \rho'' \right) \mathbf{I} + \kappa \rho'^2 \mathbf{e}_\zeta \otimes \mathbf{e}_\zeta \quad (\text{III.60})$$

où  $\mathbf{e}_\zeta$  est le vecteur unitaire normal à l'interface,  $\rho'$  la dérivée partielle  $\rho' = \partial_\zeta \rho$  et  $\rho''$  la dérivée partielle d'ordre deux  $\rho'' = \partial_{\zeta\zeta}^2 \rho = \Delta \rho$ . La projection de l'équation (III.59) suivant la direction normale donne

$$\partial_\zeta \left( \bar{P}^0 + \frac{1}{2} \kappa \rho'^2 - \kappa \rho \rho'' \right) = 0. \quad (\text{III.61})$$

On en déduit que  $\bar{P}^0 + \frac{1}{2} \kappa \rho'^2 - \kappa \rho \rho''$  reste constant à la traversée de l'interface. En particulier cette grandeur est égale à la pression ambiante loin de l'interface qu'on notera  $P^\infty$  quand les gradients de masse volumique s'annulent  $P^\infty = \bar{P}^0 + \frac{1}{2} \kappa \rho'^2 - \kappa \rho \rho''$ . Il est possible de réécrire l'équation (III.60) en introduisant la pression ambiante de sorte que

$$\mathbf{\Pi} = P^\infty \mathbf{e}_\zeta \otimes \mathbf{e}_\zeta + (P^\infty - \kappa \rho'^2) (\mathbf{I} - \mathbf{e}_\zeta \otimes \mathbf{e}_\zeta). \quad (\text{III.62})$$

Il apparait donc une force volumique tangentielle  $P^\infty - \kappa \rho'^2$  dont l'intégrale à travers l'interface  $\int_{-\infty}^{+\infty} \kappa \rho'^2$  s'interprète comme la force de tension de surface [JLCD01, Jam05]. La pression thermodynamique  $\bar{P}^0$  intervient également dans l'équation de

conservation de l'énergie et ne peut plus être négligée comme dans le cas classique avec  $\kappa = 0$ .

Les équations de bilan bas Mach sont données par la conservation de la masse qui est inchangée

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (\text{III.63})$$

pour la quantité de mouvement à l'ordre zéro, l'uniformité de la pression est remplacée par

$$\nabla \cdot \Pi^0 = 0. \quad (\text{III.64})$$

et à l'ordre un par

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla \cdot \left[ \left( P^0 - \frac{\kappa}{2} |\nabla \rho|^2 - \kappa \rho \Delta \rho \right) \mathbf{I} + \kappa \nabla \rho \otimes \nabla \rho \right] + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}, \quad (\text{III.65})$$

pour les espèces les équations ne sont pas impactées

$$\rho \frac{dY_i}{dt} = \nabla \cdot \left[ \sum_{k=1}^{n^e} \rho Y_i D_{i,k} X_k \nabla (\mu_k)_T - \rho Y_i \theta_i \nabla \ln(T) \right], \quad (\text{III.66})$$

pour l'énergie, il est possible de négliger les forces de dissipation visqueuse, mais il n'est plus possible de supprimer la pression thermodynamique car celle-ci n'est plus uniformément constante. L'équation de conservation de l'enthalpie interne classique peut s'écrire

$$\rho \frac{dh^0}{dt} = \nabla \cdot \left[ - \sum_{k=1}^{n^e} h_k \mathcal{J}_k + \frac{\rho RT}{M} \sum_{k=1}^{n^e} \theta_k X_k \nabla (\mu_k)_T + \kappa \nabla T \right] + \frac{\partial P^0}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla P^0. \quad (\text{III.67})$$

## III.6 Conclusion

La théorie des processus irréversibles permet de déduire les flux de diffusion liés à l'ajout d'une énergie volumique de capillarité. Cette approche initialement introduite par van der Waals pour l'étude continue d'interface liquide vapeur peut être reliée dans le cas subcritique aux forces de tension de surface.

L'extension de ce modèle au régime supercritique ne pose pas de problème d'un point de vue mathématique. La méthode de second gradient est uniquement considérée comme un outil numérique de stabilisation de la transition dense-dilué en régime supercritique, au même titre qu'une méthode de viscosité artificielle.







# Flammes étirées subcritique et supercritique

---

Durant leur durée de vol, les moteurs cryotechniques parcourent une vaste gamme de points de fonctionnement. Qu'ils soient allumés au sol à pression atmosphérique comme le Vulcain ou dans le vide comme le Vinci, ces moteurs commencent leur cycle de fonctionnement à des pressions subcritiques pour l'oxygène et l'hydrogène. Puis la pression dans la chambre de combustion augmente progressivement jusqu'à atteindre une pression nominale supercritique. A cela s'ajoute la variation de température d'injection de l'hydrogène qui se réchauffe dans le circuit régénératif, tandis que la température d'injection de l'oxygène reste globalement constante sur le domaine de vol et en dessous de la température critique. Les moteurs cryotechniques passent ainsi progressivement d'un régime de combustion subcritique à transcritique. La modélisation complète du cycle de fonctionnement du moteur nécessite donc un modèle qui soit capable de traiter ces deux régimes qui présentent des comportements très différents.

Une solution possible est l'utilisation d'une méthode d'interface diffuse de type second gradient. Ce modèle, introduit par van der Waals, est destiné à la modélisation des interfaces subcritiques mais peut être étendu artificiellement aux régimes supercritiques. On souhaite pouvoir étudier l'intérêt de ces approches sur des configurations simples, avant d'envisager de les employer sur des configurations aussi complexes que les moteurs cryotechniques. Dans un premier temps, on cherche à s'affranchir des contraintes de la géométrie et de la turbulence. La structure d'une flamme turbulente dépend du rapport entre les échelles caractéristiques de la turbulence et de la cinétique chimique. Quand l'épaisseur de la flamme (échelle cinétique) est plus petite que l'échelle turbulente de Kolmogorov, la flamme est déformée, plissée et transportée par les structures turbulentes. Dans ce régime de flammelettes, les flammes de prémélange et de diffusion peuvent être décrites localement par des flammes étirées laminaires. Cette configuration permet une approche analytique et numérique de l'étude des flammes de prémélange [LW82, LW83, LLn83, LW84, DCM86, GS87,

DCGS88, GS93, EGGW00]. Cette flamme est également la configuration la plus simple où l'on peut étudier une flamme de diffusion. Elle est le résultat de la rencontre de deux jets à contre-courant qui brûlent au voisinage de leur point d'arrêt [DC92, Dar92, SBF93, ILKW95, RZY<sup>+</sup>08, PDC08, PDC<sup>+</sup>09a, LO12]. Les flammes étirées laminaires par leur relative simplicité permettent d'étudier précisément l'importance des différents paramètres sur la structure de flamme. Elles ont ainsi été utilisées pour étudier l'influence de la température des réactifs sur la stabilisation et l'extinction de la flamme [DC92], pour déterminer les limites d'extinction dues à l'étirement ou encore pour comparer des cinétiques complexes [DCGS88, Dar92]. Plus récemment, les flammes étirées ont permis de quantifier l'influence des hautes pressions sur la combustion [SBF93, EGGW00, PDC<sup>+</sup>09a, LO12]. Ribert *et al.* [RZY<sup>+</sup>08] ont en particulier étudié des flammes transcritiques, *i.e.* à des pressions supercritiques pour l'oxygène et une température d'injection de l'oxygène inférieure à sa température critique, et des flammes subcritiques avec des températures d'injection supérieures à la température de saturation de l'oxygène. Nous utiliserons dans ce chapitre le code utilisé par Giovangigli *et al.* [GMD11, GM12a] pour étudier le rôle de la diffusion non idéale en régime supercritique mais également en régime subcritique avec une injection à basse température. Le solveur bas-Mach a été enrichi avec la méthode du second gradient pour pouvoir traiter ces deux problèmes avec la même formulation monophasique.

Dans un premier temps, nous verrons comment les équations de la flamme étirée laminaire sont modifiées par le terme de second gradient et comment les implémenter dans un code de calcul. Puis dans un second temps, nous discuterons des résultats obtenus sur des cas tests de complexité croissante en accord avec l'étude des limites de stabilité et d'équilibre du mélange binaire eau-oxygène réalisée au chapitre I. Nous commencerons par étudier une interface liquide/vapeur pour de l'oxygène pur à des pressions subcritique et supercritique afin de voir la façon dont se comporte la méthode du second gradient au voisinage de l'instabilité mécanique. Ensuite, nous nous intéresserons au problème de l'eau liquide en équilibre avec un mélange gazeux d'eau et d'oxygène à des pressions supérieures à la pression critique de l'eau. Puis nous calculerons des structures étirées entre de l'oxygène pur et un mélange riche en oxygène avec des traces d'eau liquide représentatives de la zone de préchauffage en amont des flammes. Enfin, nous conclurons cette étude par la simulation d'une flamme étirée non-prémélangée entre de l'oxygène froid et de l'hydrogène à des pressions subcritique et supercritique.

## IV.1 Modélisation des flammes étirées avec un modèle de second gradient

Les flammes étirées sont des objets physiques de dimension supérieure ou égale à deux. Elles sont par exemple de dimension deux lorsqu'elles sont planes ou cylindriques. Cependant, sous certaines hypothèses, il est possible de les représenter avec une formulation monodimensionnelle ne dépendant que de l'abscisse normale à travers la flamme. L'objet de cette section est de présenter cette formulation monodimensionnelle avec un modèle de second gradient décrit au chapitre précédent.

### IV.1.1 Équations de transport stationnaires

On a choisi de s'intéresser au cas stationnaire à faible nombre de Mach avec second gradient. L'énergie libre est prise sous la forme  $F = F^{SRK} + 1/2\kappa|\nabla\rho|^2$  où  $F^{SRK}$  est l'énergie libre associée à une loi d'état cubique de Soave-Redlich-Kwong. Le système d'équations de conservation est alors

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (\text{IV.1})$$

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) = -\nabla \cdot \mathbf{\Pi}, \quad (\text{IV.2})$$

$$\nabla \cdot (\rho Y_i \mathbf{v}) = -\nabla \cdot \mathcal{J}_i + M_i \omega_i \quad (\text{IV.3})$$

$$\nabla \cdot (\rho h^0 \mathbf{v}) = -\nabla \cdot \mathcal{Q} + \nabla \mathbf{v} : \mathbf{\Pi} + \nabla \cdot (\mathbf{v} P^0), \quad (\text{IV.4})$$

où  $\rho$  est la masse volumique du mélange,  $\mathbf{v}$  sa vitesse,  $Y_i$  les fractions massiques des espèces  $1 \leq i \leq n^e$ ,  $M_i$  leur masse molaire,  $\omega_i$  le terme source chimique et  $h^0$  l'enthalpie massique du mélange. Les flux de diffusion de quantité de mouvement, d'espèces et de chaleur combinent la formulation non idéale et les termes provenant de l'approche d'interface diffuse de second gradient

$$\mathbf{\Pi} = \left( P^0 - \frac{1}{2}\kappa(\nabla\rho)^2 - \kappa\rho\Delta\rho \right) \mathbf{I} + \nabla\kappa\rho \otimes \nabla\rho - \boldsymbol{\tau}, \quad (\text{IV.5})$$

$$\mathcal{J}_i = - \sum_{k=1}^{n^e} L_{i,k} \nabla \left( \frac{g_k}{T} \right) - L_{i,e} \nabla \left( -\frac{1}{T} \right), \quad (\text{IV.6})$$

$$\mathcal{Q} = - \sum_{k=1}^{n^e} L_{e,k} \nabla \left( \frac{g_k}{T} \right) - L_{e,e} \nabla \left( -\frac{1}{T} \right) - \kappa\rho \nabla\rho \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (\text{IV.7})$$

où les  $L_{i,k}$   $1 \leq i, k \leq n^e$  sont les coefficients de la matrice de Keizer évalués grâce aux corrélations haute pression des coefficients de transport.

### IV.1.2 Flamme étirée stationnaire à faible nombre de Mach

On étudie des modèles simplifiés de flammes étirées planes ou cylindriques dans la limite des faibles nombres de Mach. En utilisant les propriétés d'invariance par translation pour les premières ou de symétrie axiale pour les secondes, il est possible

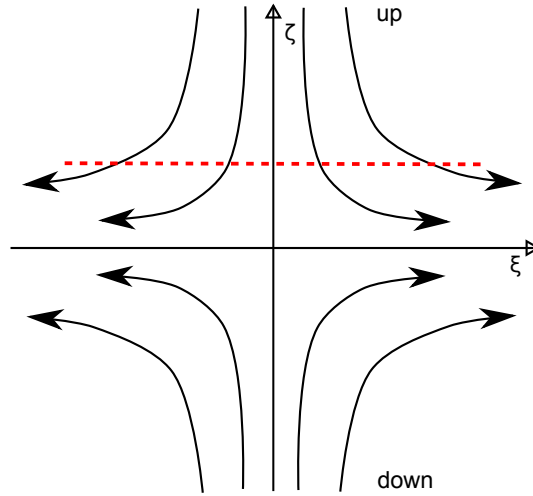


FIGURE IV.1 – Structure étirée bidimensionnelle

de ramener le problème tridimensionnel initial à un problème bidimensionnel dans l'espace  $(\xi, \zeta)$ .

On cherche une solution stationnaire du problème sous la forme :

$$\rho = \rho(\zeta), \quad P = P_\zeta^0(\zeta) - J \frac{\xi^2}{2}, \quad (\text{IV.8})$$

$$v_\xi = \xi \hat{v}_\xi(\zeta), \quad v_\zeta = v_\zeta(\zeta), \quad (\text{IV.9})$$

$$T = T(\zeta), \quad Y_i = Y_i(\zeta) \quad 1 \leq i \leq n^e. \quad (\text{IV.10})$$

Sous ces hypothèses l'équation de conservation de la masse (IV.1) devient

$$\rho \hat{v}_\xi + \partial_\zeta(\rho v_\zeta) = 0. \quad (\text{IV.11})$$

Sous l'hypothèse d'écoulement bas Mach, le tenseur symétrique de pression peut s'écrire à l'ordre zéro du développement par rapport au nombre de Mach comme présenté en (III.62)

$$\mathbf{\Pi} = - \left( P_\zeta^0 + \frac{\kappa}{2} |\partial_\zeta \rho|^2 - \kappa \rho \partial_{\zeta\zeta}^2 \rho \right) \mathbf{e}_\zeta \otimes \mathbf{e}_\zeta + \left( P_\zeta^0 - \frac{\kappa}{2} |\partial_\zeta \rho|^2 - \kappa \rho \partial_{\zeta\zeta}^2 \rho \right) (\mathbf{I} - \mathbf{e}_\zeta \otimes \mathbf{e}_\zeta). \quad (\text{IV.12})$$

La composante suivant  $\zeta$  de l'équation (IV.2) possède un terme non nul à l'ordre zéro qui conduit à

$$\partial_\zeta \left( P_\zeta^0 + \frac{\kappa}{2} |\partial_\zeta \rho|^2 - \kappa \rho \partial_{\zeta\zeta}^2 \rho \right) = 0. \quad (\text{IV.13})$$

En introduisant la pression ambiante à l'infini  $P^\infty$  définie quand les variations de masse volumique sont nulles, on peut écrire

$$P_\zeta^0 + \frac{\kappa}{2} |\partial_\zeta \rho|^2 - \kappa \rho \partial_{\zeta\zeta}^2 \rho = P^\infty. \quad (\text{IV.14})$$

L'ordre zéro de la composante transverse est nul ce qui conduit à prendre le développement à l'ordre un de l'équation de conservation de la quantité de mouvement dans la direction transverse.

$$\rho \xi \hat{v}_\xi^2 + \rho \xi v_\zeta \partial_\zeta \hat{v}_\xi = J \xi + \xi \partial_\zeta (\mu \partial_\zeta \hat{v}_\xi). \quad (\text{IV.15})$$

Une des conséquences de la structure étirée est que les flux diffusifs opèrent uniquement dans la direction longitudinale  $\zeta$  ie  $\mathcal{J}_i = \mathcal{J}_{i,\zeta} \mathbf{e}_\zeta$  pour  $1 \leq i \leq n^e$ . Les équations de transport des espèces sont données par

$$\rho v_\zeta \partial_\zeta Y_i = M_i \omega_i - \partial_\zeta \mathcal{J}_{i,\zeta}, \quad 1 \leq i \leq n^e. \quad (\text{IV.16})$$

Enfin, l'hypothèse des faibles nombres de Mach conduit également à négliger la contribution des forces visqueuses sur le bilan d'enthalpie d'où

$$\rho v_\zeta \partial_\zeta h = -\partial_\zeta \mathcal{Q}_\zeta + v_\zeta \partial_\zeta P_\zeta^0, \quad (\text{IV.17})$$

où  $\mathcal{Q}_\zeta$  est la composante longitudinale des flux de diffusion de chaleur.

L'équation de conservation de la quantité de mouvement transverse (IV.15) peut se simplifier en divisant par l'abscisse radiale  $\xi$  :

$$\rho \hat{v}_\xi^2 + \rho v_\zeta \partial_\zeta \hat{v}_\xi = J + \partial_\zeta (\mu \partial_\zeta \hat{v}_\xi) \quad (\text{IV.18})$$

En notant avec les exposants  $+$  et  $-$  les grandeurs respectivement en  $\zeta = +\infty$  et en  $\zeta = -\infty$ , les conditions de compatibilité donnent :

$$\rho^+ (\hat{v}_\xi^+)^2 = J = \rho^- (\hat{v}_\xi^-)^2 \quad (\text{IV.19})$$

En introduisant le taux d'étirement défini par  $\varepsilon = \hat{v}_\xi^+$  et en effectuant le changement de variable  $\hat{v}_\xi^+ = \varepsilon \tilde{v}_\xi^+$ , ces conditions de compatibilité deviennent :

$$\tilde{v}_\xi^- = \sqrt{\frac{\rho^+}{\rho^-}}, \quad \tilde{v}_\xi^+ = 1, \quad (\text{IV.20})$$

tandis que l'équation de transport suivant la direction tangentielle se réécrit :

$$\rho v_\zeta \partial_\zeta \tilde{v}_\xi = \varepsilon (\rho^+ - \rho \tilde{v}_\xi^2) + \partial_\zeta (\mu \partial_\zeta \tilde{v}_\xi). \quad (\text{IV.21})$$

### IV.1.3 Équations de transport finales

En prenant en compte l'ensemble de ces simplifications le système peut se récrire :

$$P_\zeta^0 + \frac{\kappa}{2} |\partial_\zeta \rho|^2 - \kappa \rho \partial_{\zeta\zeta}^2 \rho = P^\infty, \quad (\text{IV.22})$$

$$\rho \hat{v}_\xi(\zeta) + \partial_\zeta (\rho v_\zeta) = 0, \quad (\text{IV.23})$$

$$\rho v_\zeta \partial_\zeta \tilde{v}_\xi = \varepsilon (\rho^+ - \rho \tilde{v}_\xi^2) + \partial_\zeta (\mu \partial_\zeta \tilde{v}_\xi), \quad (\text{IV.24})$$

$$\rho v_\zeta \partial_\zeta Y_i = M_i \omega_i - \partial_\zeta \mathcal{J}_{i,\zeta}, \quad (\text{IV.25})$$

$$\rho v_\zeta \partial_\zeta h = -\partial_\zeta \mathcal{Q}_\zeta + v_\zeta \partial_\zeta P_\zeta^0. \quad (\text{IV.26})$$

#### IV.1.4 Conditions aux limites

On ajoute à ce système d'équations le jeu de conditions aux limites de Dirichlet suivant :

$$\begin{aligned} T(+\infty) &= T^+, & T(-\infty) &= T^- \\ Y_i(+\infty) &= Y_i^+, & Y_i(-\infty) &= Y_i^-, \quad 1 \leq i \leq n^e \\ \tilde{v}_\xi(+\infty) &= 1, & \tilde{v}_\xi(-\infty) &= \sqrt{\frac{\rho^+}{\rho^-}} \end{aligned}$$

Ce système permet d'étudier simplement l'influence de la température ou de la composition des réactifs sur la structure de flamme. Cela permettra également de s'intéresser à des structures non réactives. Par ailleurs on impose que le point d'arrêt soit à l'origine de l'axe longitudinal. Autrement dit, la vitesse longitudinale est nulle à l'abscisse  $x = 0$  *i.e.*

$$\tilde{v}_\xi(-\infty) = 0. \quad (\text{IV.27})$$

#### IV.1.5 Discrétisation

Le système d'équations est discrétisé sur une grille décalée avec la vitesse longitudinale située aux demi-points alors que les autres grandeurs sont stockées aux points comme présenté sur la figure IV.2.

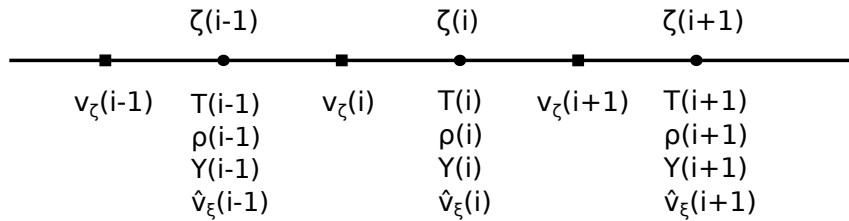


FIGURE IV.2 – Répartition des données aux points et aux demi-points pour la discrétisation spatiale.

Ce choix permet d'obtenir une matrice jacobienne du problème tridiagonale par bloc ce qui simplifie son inversion pour la résolution du système via une méthode de type Newton-Raphson.

La grille est également auto-adaptative de manière à équirépartir une fonction poids, évaluée à partir d'une moyenne pondérée des différents gradients et courbures locaux [Smo86, GS89]. Cette technique permet de raffiner automatiquement les zones où les grandeurs d'intérêt varient fortement. Une opération de lissage du maillage est également effectuée pour limiter les variations de tailles de mailles entre cellules voisines.

Les équations sont discrétisées par différences finies centrées, l'ensemble des équations de transport ainsi que la pression effective sont évalués aux points.

#### IV.1.6 Thermodynamique

Les effets de gaz réels sont pris en compte par l'utilisation d'une équation d'état cubique de type SRK. Les conséquences de cette dernière sur la stabilité du fluide

ont été présentées dans le chapitre I. Cette équation d'état s'écrit

$$P = \sum_{i \in \mathcal{S}} \frac{Y_i}{M_i} \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)}, \quad (\text{IV.28})$$

où  $T$  est la température,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $Y_i$  la fraction massique de l'espèce  $i$ ,  $M_i$  la masse molaire de l'espèce  $i$ ,  $a$  est le paramètre d'attraction du mélange défini à partir des paramètres d'attraction binaires

$$a = \sum_{i,j=1}^{n^e} Y_i Y_j a_{i,j},$$

et  $b$  le paramètre répulsif ou le volume moléculaire effectif du mélange calculé à partir des volumes moléculaires spécifiques

$$b = \sum_i^{n^e} Y_i b_i.$$

### IV.1.7 Transport

Nous avons gardé la forme générale des flux de diffusion non idéaux exprimés à partir des gradients de  $(1/T, -g_i/T)$  qui reste définie quelque soit la pression. Les coefficients de la matrice de Keizer sont donc reliés aux coefficients de transport classiques par

$$\begin{aligned} L_{i,j} &= \rho \frac{M}{R} Y_i D_{i,j} Y_j, \\ L_{i,e} &= \rho \sum_j Y_i D_{i,j} \left( T \chi_j + \frac{M}{R} Y_j h_j \right), \\ L_{e,e} &= \lambda T^2 + \rho \frac{R}{M} \sum_{i,j} \left( T \chi_i + \frac{M}{R} Y_i h_i \right) D_{i,j} \left( T \chi_j + \frac{M}{R} Y_j h_j \right). \end{aligned}$$

Les coefficients de transport haute pression basse température sont calculés à partir des corrélations proposées par Chung [CALS88] pour la chaleur et Ely et Hanley pour la viscosité [EH81] tandis que les coefficients de diffusion des espèces sont calculés à partir des corrélations de Kurochkin [KMT84]. Cette évaluation des coefficients se fait à l'aide d'une version haute pression de EGLib [EG95, EG96, EG].

Ces relations font intervenir les enthalpies spécifiques  $h_i$  qui peuvent présenter des singularités lorsque  $\partial_v P = 0$  comme le montre la relation

$$h_i = \partial_{Y_i} h \big|_{P,T,Y_{j \neq i}} = \partial_{Y_i} h \big|_{v,T,Y_{j \neq i}} - \partial_v h \big|_{T,Y_j} \frac{\partial_{Y_i} P}{\partial_v P}. \quad (\text{IV.29})$$

L'objectif de l'étude étant de réaliser le calcul d'une flamme pour un domaine de pression recouvrant les régimes subcritique et supercritique, cette formulation



pose problème. Pour éviter cette difficulté il est possible de modifier pour le calcul des termes de la matrice de Keizer le calcul des  $h_i$  au voisinage des zones instables mécaniquement.

Il est possible de décomposer l'enthalpie spécifique de manière à isoler et limiter le terme singulier.

$$\partial_v P = - \sum_i \frac{Y_i}{M_i} \frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{a(2v+b)}{(v^2+bv)^2} \quad (\text{IV.30})$$

$$\partial_{Y_i} P = -v \frac{M}{M_i} \partial_v P + \frac{2M}{v(v+b)} \sum_{j,k} Y_j Y_k \left( \frac{a_{k,j}}{M_i} - \frac{a_{i,j}}{M_k} \right) \quad (\text{IV.31})$$

$$+ \left( \frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{Ma}{v(v+b)^2} \right) \sum_j Y_j \left( \frac{b_i}{M_j} - \frac{b_j}{M_i} \right) \quad (\text{IV.32})$$

On utilise donc un  $\hat{h}_i$  tel que

$$\hat{h}_i = \partial_{Y_i} h|_{v,T,Y_{j \neq i}} - \partial_v h|_{T,Y_j} \left[ -v \frac{M}{M_i} + \left( \frac{\partial_{Y_i} P}{\partial_v P} + v \frac{M}{M_i} \right) f(\partial_v P) \right], \quad (\text{IV.33})$$

où la fonction  $f$  est choisie pour éviter les problèmes liés à  $\partial_v P = 0$ . Dans la pratique on peut prendre la fonction  $f$  sous la forme

$$f(\partial_v P) = \frac{-\partial_v P}{\max(-\partial_v P, \epsilon v^2)} \quad (\text{IV.34})$$

où  $\epsilon$  est une constante positive.

## IV.2 Interfaces non-réactives entre oxygène chaud et froid

Le modèle d'interface diffuse de second gradient est conçu pour représenter continuellement les interfaces liquide/vapeur aux pressions subcritiques en ajoutant un terme d'énergie volumique lié aux gradients de densités. Il est donc naturel de tester et valider cette approche sur le cas des interfaces d'oxygène. On a donc commencé par calculer des interfaces liquide/vapeur pour l'oxygène pur qui a une pression critique de 50,43 bar et une température critique de 155,5 K. Les diagrammes de stabilité et d'équilibre de l'oxygène pur ont été étudiés dans le chapitre I. Dans le cas d'un corps pur, l'instabilité thermodynamique est confondue avec l'instabilité mécanique. Ces simulations permettent de voir comment l'ajout d'une force volumique permet d'épaissir les interfaces et d'obtenir des modèles bien posés en présence d'instabilités mécaniques.

On a également souhaité ici réaliser une étude paramétrique de l'influence de la pression ambiante notée  $P^\infty$  et du paramètre capillaire noté  $\kappa$  sur la structure de l'interface et en particulier sur l'épaisseur de la transition dense-dilué.

### IV.2.1 Conditions aux limites

Pour réaliser cette étude paramétrique, on fixe les conditions limites en température et en vitesse pour les différents calculs et on fait varier  $P^\infty$  et  $\kappa$ . On réalise une simulation d'une interface entre de l'oxygène chaud et léger à  $T=300$  K et de l'oxygène froid et dense à  $T=100$  K ce qui garantit d'être de part et d'autre de la zone de transition dense-dilué pour des pressions  $P^\infty$  subcritiques et supercritiques comme on peut le voir sur la figure I.6.

Le choix du critère d'étirement est en partie arbitraire et il est dans un premier temps fixé à  $\epsilon = 1000 \text{ s}^{-1}$  ce qui peut correspondre à des poches d'oxygène chaud rencontrant de jet d'oxygène froid avec une vitesse normale de l'ordre de  $1 \text{ m.s}^{-1}$  sur une longueur caractéristique de  $1 \text{ mm}$ . L'influence de ce choix sera évaluée dans un second temps.

Les conditions limites employées sont résumées dans le tableau IV.1.

TABLE IV.1 – Conditions aux limites :

$$\begin{aligned} T(+\infty) &= 300 \text{ K}, & T(-\infty) &= 100 \text{ K} \\ \tilde{v}_\xi(+\infty) &= 1, & \tilde{v}_\xi(-\infty) &= \sqrt{\frac{\rho^+}{\rho^-}} \end{aligned}$$

### IV.2.2 Structure des interfaces

Le comportement des interfaces liquide/vapeur change radicalement lors du passage de la pression critique de l'oxygène. Pour illustrer ces différences, nous avons étudié deux points de fonctionnement, l'un supercritique à  $52,5 \text{ bar}$  et l'autre subcritique à  $20 \text{ bar}$ . Dans chacun des cas, nous avons réalisé une étude paramétrique de l'influence du paramètre de capillarité  $\kappa$ .

#### Interface supercritique

En régime supercritique, la transition entre dense et dilué s'effectue naturellement de manière continue. Le terme d'énergie de capillarité n'a donc pas de justification physique mais est employé ici pour élargir la zone de pseudo-évaporation de manière à pouvoir la capturer sur des maillages moins raffinés. On garde également un modèle unifié avec les interfaces subcritiques qui assure une transition douce entre les deux régimes. Les profils de densité sont représentés sur la figure IV.3 pour trois valeurs du paramètre de capillarité  $\kappa = 0 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^7 \text{ s}^{-2}$ ,  $\kappa = 10^{-4} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^7 \text{ s}^{-2}$  et  $\kappa = 10^{-2} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^7 \text{ s}^{-2}$ . Pour les faibles valeurs de  $\kappa$ , les résultats obtenus avec le modèle du second gradient sont similaires à une formulation classique sans énergie volumique de capillarité. On peut ainsi voir qu'il est nécessaire d'employer de fortes valeurs de  $\kappa$  pour observer les premiers effets du second gradient.

En parallèle, les profils de pression sont représentés sur la figure IV.4. La pression est fortement modifiée par le terme de second gradient et les perturbations croissent

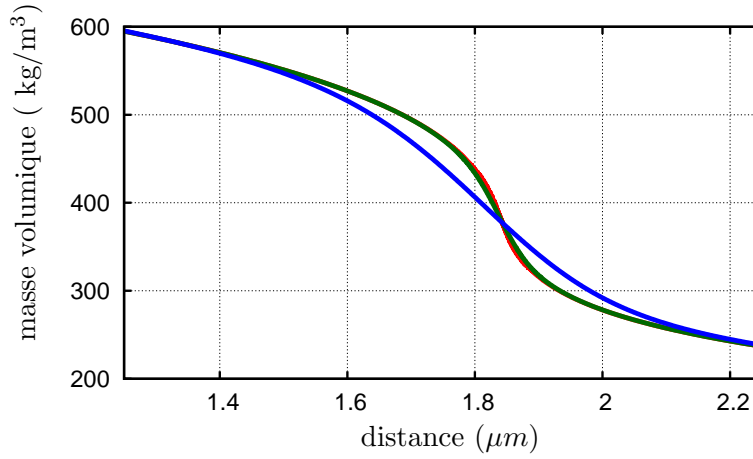


FIGURE IV.3 – Interface  $O_2 - O_2$  : profils de masse volumique à  $P^\infty = 52,5$  bar pour  $\kappa = 0$  (—),  $\kappa = 10^{-4}$  (—),  $\kappa = 10^{-2}$  (—).

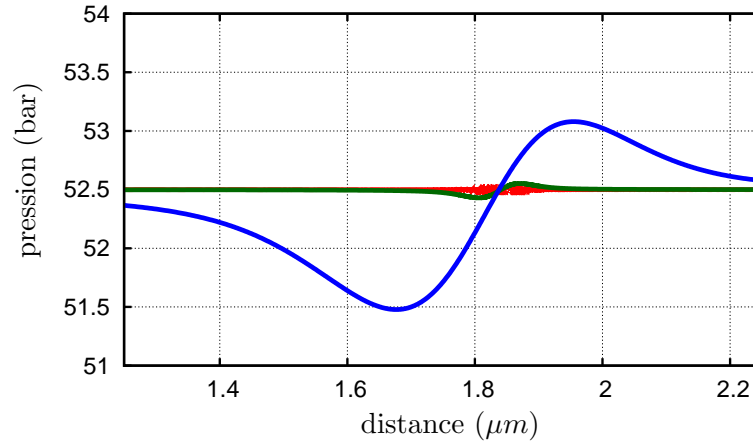


FIGURE IV.4 – Interface  $O_2 - O_2$  : profils de pression à  $P^\infty = 52,5$  bar pour  $\kappa = 0$  (—),  $\kappa = 10^{-4}$  (—),  $\kappa = 10^{-2}$  (—).

avec le paramètre de capillarité. Dans la limite où  $\kappa = 0$  on retrouve bien le cas classique et les perturbations en pression tendent également vers zéro.

Les profils de température correspondant sont représentés sur la figure IV.5. Ces derniers ne sont pas impactés par l'utilisation du second gradient.

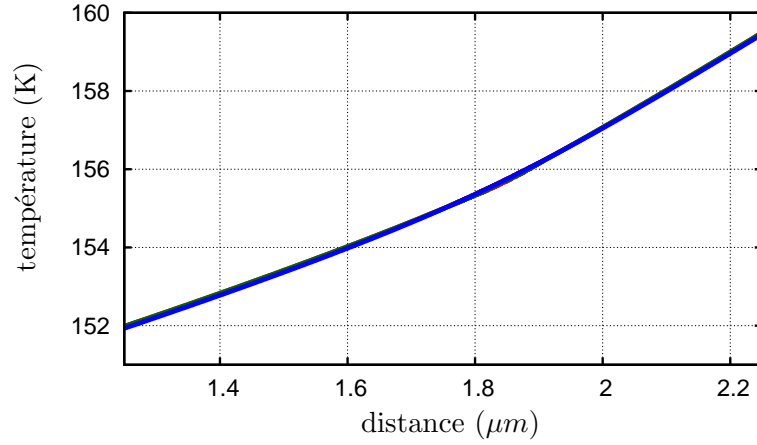


FIGURE IV.5 – Interface  $O_2 - O_2$  : profils de température à  $P^\infty = 52,5$  bar pour  $\kappa = 0$  (—),  $\kappa = 10^{-4}$  (—),  $\kappa = 10^{-2}$  (—).

### Interface subcritique

En régime subcritique l'interface liquide/vapeur n'est plus calculable avec un modélisation monophasique sans utilisation d'un modèle d'interface diffuse.

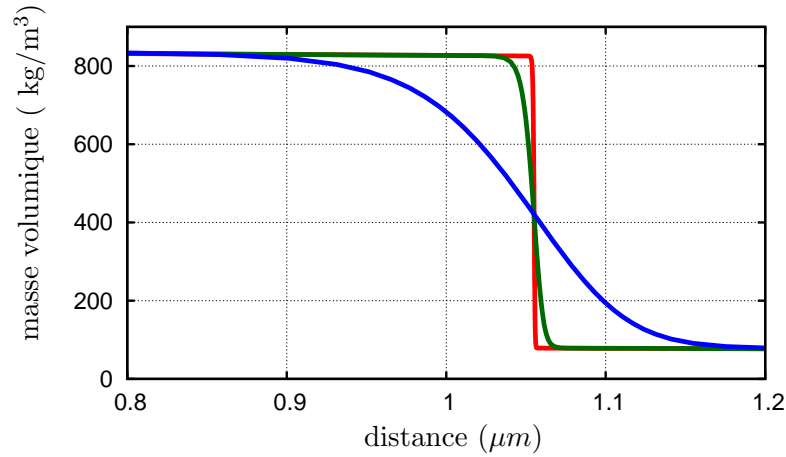


FIGURE IV.6 – Interface  $O_2 - O_2$  : profils de masse volumique à  $P^\infty = 20$  bar pour  $\kappa = 10^{-6}$  (—),  $\kappa = 10^{-4}$  (—),  $\kappa = 10^{-2}$  (—).

Les profils de densité sont représentés sur la figure IV.6 pour trois valeurs du paramètre de capillarité  $\kappa = 10^{-6} \text{g}^{-1} \text{cm}^7 \text{s}^{-2}$ ,  $\kappa = 10^{-4} \text{g}^{-1} \text{cm}^7 \text{s}^{-2}$  et  $\kappa = 10^{-2} \text{g}^{-1} \text{cm}^7 \text{s}^{-2}$ . On obtient l'effet prévu avec une augmentation de l'épaisseur d'interface avec le paramètre de capillarité et lorsque ce dernier tend vers zéro, l'épaisseur de l'interface tend également vers 0. La valeur du paramètre de capillarité  $\kappa$  prédite par Lin [LDM07] est donnée par l'équation III.12 et vaut pour l'oxygène  $10^{-6} \text{g}^{-1} \text{cm}^7 \text{s}^{-2}$  environ.

Si l'on observe les profils de pression correspondant sur la figure IV.7, on observe qu'en régime subcritique ils sont quasiment autosimilaires avec une amplitude des

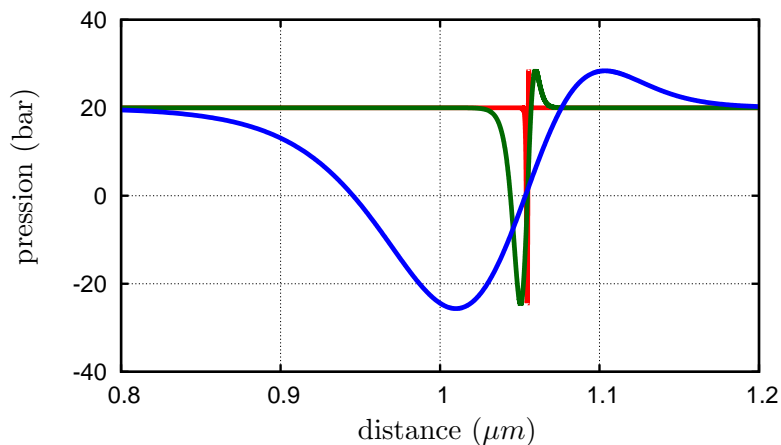


FIGURE IV.7 – Interface  $O_2 - O_2$  : profils de pression à  $P^\infty = 20$  bar pour  $\kappa = 10^{-6}$  (—),  $\kappa = 10^{-4}$  (—),  $\kappa = 10^{-2}$  (—).

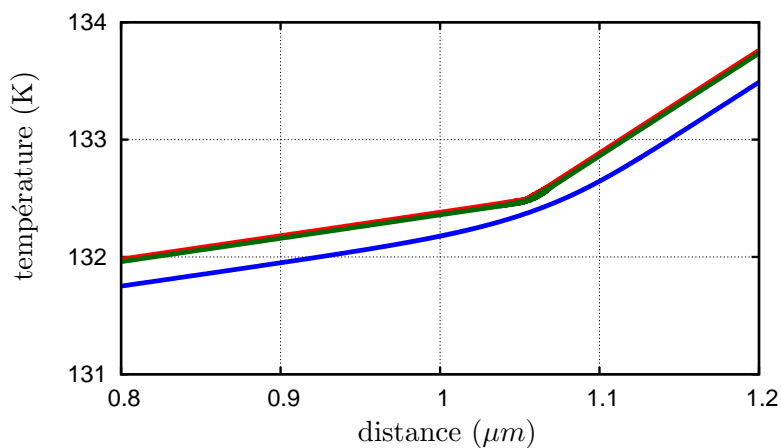


FIGURE IV.8 – Interface  $O_2 - O_2$  : profils de température à  $P^\infty = 20$  bar pour  $\kappa = 10^{-6}$  (—),  $\kappa = 10^{-4}$  (—),  $\kappa = 10^{-2}$  (—).

variations presque constante pour toutes les valeurs du paramètre.

L'étude des profils de températures présentés sur la figure IV.8 montre que la transition dense-dilué s'effectue de façon quasi-isotherme à environ 132,5 K. On peut noter que dans le cas  $\kappa = 10^{-2} \text{g}^{-1} \text{cm}^7 \text{s}^{-2}$ , le profil de température est légèrement décalé par rapport aux deux autres cas, la variation du profil de densité s'accompagne en effet d'une modification de l'enthalpie massique et donc modifie légèrement l'action de la convection et des flux de diffusion.

Lorsque l'on trace dans un diagramme  $(\rho, P)$  l'isotherme de l'oxygène à 132,5 K et la trajectoire suivie pour  $\kappa = 10^{-6} \text{g}^{-1} \text{cm}^7 \text{s}^{-2}$ , on observe que les deux courbes se superposent. Ceci explique pourquoi l'amplitude de la variation de pression ne tend pas vers 0 quand  $\kappa$  diminue contrairement au cas supercritique. Avec le second gradient, le profil parvient à rentrer dans les zones instables thermodynamiquement. Les forces induites par le second gradient, viennent donc contrebalancer les forces

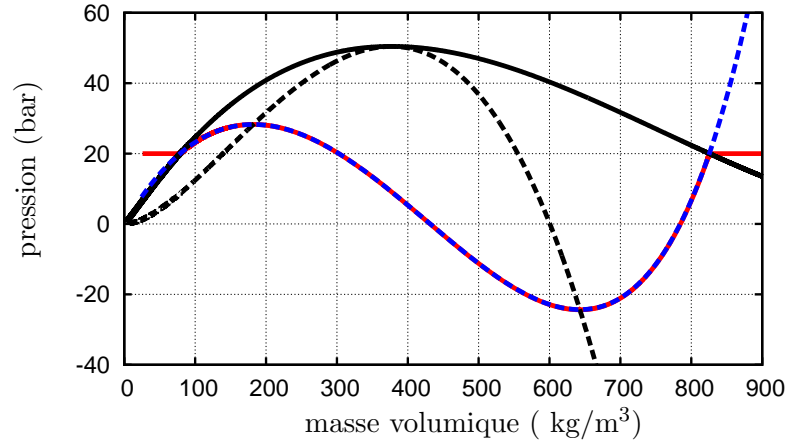


FIGURE IV.9 – Interface  $O_2 - O_2$  : trajectoire pour  $\kappa = 10^{-6}$  dans le diagramme des phases  $(\rho, P)$  (—), Isotherme 132,5 K (—), limite de stabilité (---) et courbes d'équilibre (—).

de diffusion non idéales qui, dans ces zones, rétro-diffusent et conduiraient à la décomposition spinodale du système.

### Évolution de la structure en fonction de la pression

On peut aussi s'intéresser à l'évolution des profils pour un paramètre de capillarité fixé à  $\kappa = 10^{-4} \text{g}^{-1} \text{cm}^7 \text{s}^{-2}$ . Les profils de densité pour trois pressions ambiantes  $P^\infty = 60 \text{ bar}$ ,  $P^\infty = 40 \text{ bar}$  et  $P^\infty = 20 \text{ bar}$  sont présentés sur la figure IV.10. On retrouve un résultat qui était attendu, à savoir que l'interface est de plus en plus fine quand la pression diminue. On notera que sans le terme de second gradient l'épaisseur d'interface est nulle pour les pressions subcritiques. Par ailleurs sur les profils de température représentés en figure IV.10, on peut voir une rupture de pente au niveau de la transition liquide/vapeur qui marque l'apparition de l'enthalpie d'évaporation pour les pressions subcritiques. Un zoom sur cette zone montre que la rupture se fait de façon continue mais rapide ce qui donne cette impression de discontinuité à l'échelle macroscopique.

En traçant sur la figure IV.12 les trajectoires suivies par le calcul dans le diagramme  $(\rho, T)$ , on retrouve dans les cas subcritiques que la transition dense-dilué est quasiment isotherme et a lieu pour la température de saturation  $T_{sat}(P^\infty)$  correspondant à la pression ambiante qu'on rappelle dans le tableau IV.2. De plus la transition a lieu entre les deux points à l'équilibre situés sur les courbes de rosée et d'ébullition.

TABLE IV.2 – Température de saturation en fonction de la pression

$P_{sat}(\text{bar})$	20, 0	40, 0	60, 0
$T_{sat}(K)$	132, 5	148, 7	/

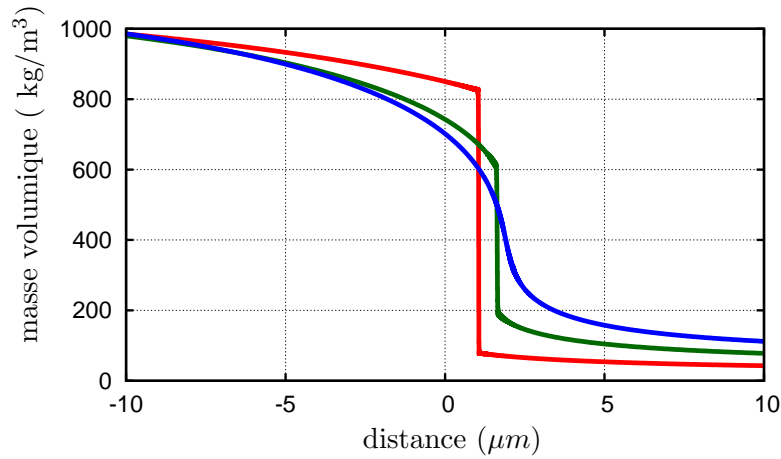


FIGURE IV.10 – Interface  $O_2 - O_2$  : profils de masse volumique pour  $\kappa = 10^{-4}g^{-1}cm^7s^{-2}$  et pour  $P^\infty=20$  bar (—),  $P^\infty=40$  bar (—),  $P^\infty=60$  bar (—).

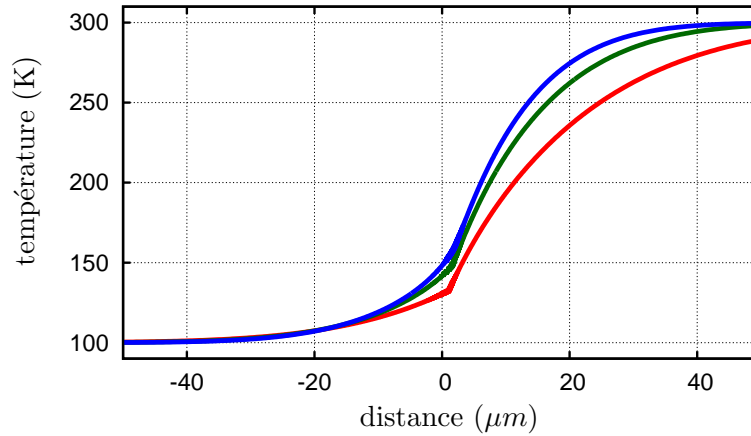


FIGURE IV.11 – Interface  $O_2 - O_2$  : profils de température pour  $\kappa = 10^{-4}g^{-1}cm^7s^{-2}$  et pour  $P^\infty=20$  bar (—),  $P^\infty=40$  bar (—),  $P^\infty=60$  bar (—).

Dans le diagramme  $(\rho, P)$  représenté sur la figure IV.13, on voit que la pression est modifiée par le second gradient seulement entre les deux points à l'équilibre ce qui permet de traverser la zone instable thermodynamiquement. L'ajout de l'énergie libre joue un rôle de rappel vis-à-vis des flux de rétro-diffusion qui sinon conduiraient à une décomposition spinodale du système.

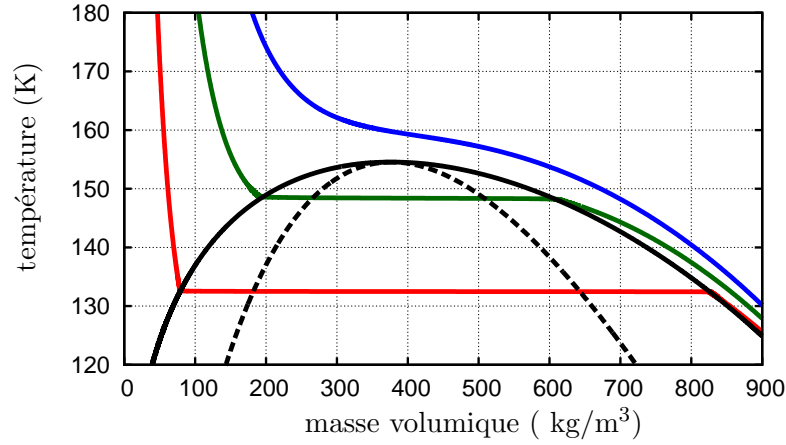


FIGURE IV.12 – Interface  $O_2 - O_2$  : trajectoires de la couche de mélange dans le diagramme  $(\rho, T)$  pour  $\kappa = 10^{-4} g^{-1} cm^7 s^{-2}$  et pour  $P^\infty = 20$  bar (—),  $P^\infty = 40$  bar (—),  $P^\infty = 60$  bar (—) avec la limite de stabilité (—) et les courbes de rosée et d'ébullition (—).

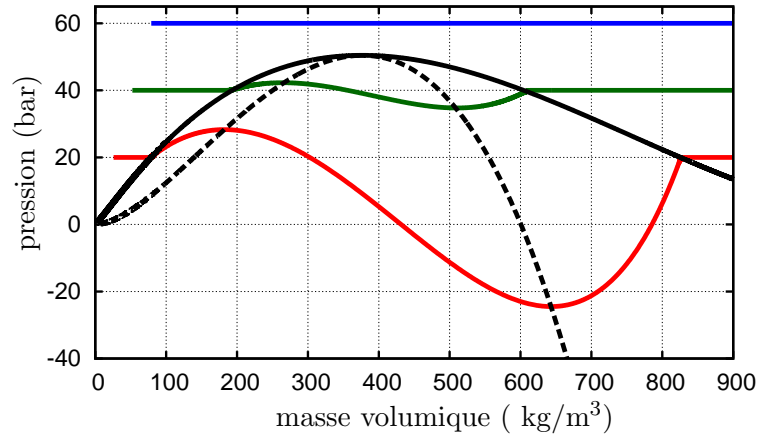


FIGURE IV.13 – Interface  $O_2 - O_2$  : trajectoires de la couche de mélange dans le diagramme  $(\rho, P)$  pour  $\kappa = 10^{-4} g^{-1} cm^7 s^{-2}$  et pour  $P^\infty = 20$  bar (—),  $P^\infty = 40$  bar (—),  $P^\infty = 60$  bar (—) avec la limite de stabilité (—) et les courbes de rosée et d'ébullition (—).

### IV.2.3 Évolution de l'épaisseur de mélange

De manière à quantifier l'impact des deux paramètres pression et capillarité, il est possible de définir une épaisseur de mélange par

$$\delta = (\rho_{max} - \rho_{min}) / \nabla \rho_{max}. \quad (IV.35)$$

Cette dernière dépend en grande partie des conditions limites et en particulier des vitesses d'injection des réactifs et de leur température respective. Elle n'est donc pas absolue mais propre au point de fonctionnement. Néanmoins, à conditions



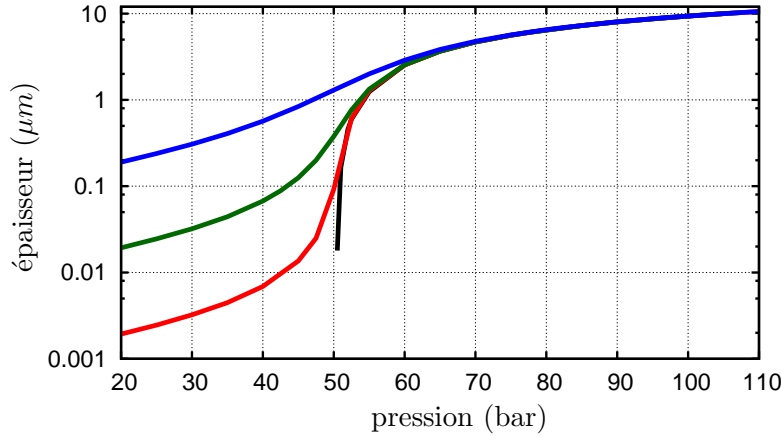


FIGURE IV.14 – Interface  $O_2 - O_2$  : évolution de l'épaisseur de mélange  $O_2/O_2$  en fonction de la pression :  $\delta = (\rho_{max} - \rho_{min})/|\nabla\rho|_{max}$  avec  $\kappa = 10^{-6}$  (—),  $\kappa = 10^{-4}$  (—),  $\kappa = 10^{-2}$  (—).

limites fixées, elle permet d'avoir une épaisseur relative qui suffit à réaliser une étude paramétrique.

La figure IV.14 présente l'évolution de cette longueur en fonction de la pression pour différentes valeurs du paramètre capillaire  $\kappa$ . On note qu'il n'est pas possible de réaliser, avec une approche monophasique, de calcul à des pressions subcritiques sans énergie volumique de capillarité puisque l'épaisseur de mélange devient nulle en dessous de la pression critique de l'oxygène. Ce n'est pas le cas lorsque le paramètre  $\kappa$  est non nul.

Les études antérieures de couche de mélange étirée ont souligné le caractère auto-similaire de ces structures par rapport à l'étirement. Le fait d'ajouter le terme de second gradient dans les équations de conservation brise a priori cette propriété. De manière à étudier l'influence respective de l'étirement et du paramètre de capillarité, nous avons calculé l'évolution de l'épaisseur de l'interface pour deux valeurs de l'étirement de  $100\text{ s}^{-1}$  et  $1000\text{ s}^{-1}$  et pour deux valeurs du paramètre de capillarité  $10^{-4}\text{ g}^{-1}\text{cm}^7\text{s}^{-2}$  et  $10^{-2}\text{ g}^{-1}\text{cm}^7\text{s}^{-2}$ . Cela nous a donc conduit à quatre cas de calcul dont les résultats sont présentés sur la figure IV.15.

Aux pressions supercritiques, l'effet de l'énergie volumique de capillarité disparaît progressivement lorsqu'on s'éloigne de la pression critique puisque asymptotiquement l'épaisseur de mélange ne dépend que de la pression ambiante et de l'étirement avec une dépendance en  $1/\sqrt{\epsilon}$ .

Aux pressions subcritiques, l'effet de l'étirement disparaît progressivement lorsqu'on s'éloigne de la pression critique puisque asymptotiquement l'épaisseur de mélange ne dépend que de la pression et du paramètre de capillarité avec une dépendance en  $\sqrt{\kappa}$ .

On a donc utilisé le modèle de second gradient pour une simulation de transition dense/dilué pour un corps pur à des pressions subcritique et supercritique où l'on résout le système complet de transport de masse, de quantité de mouvement

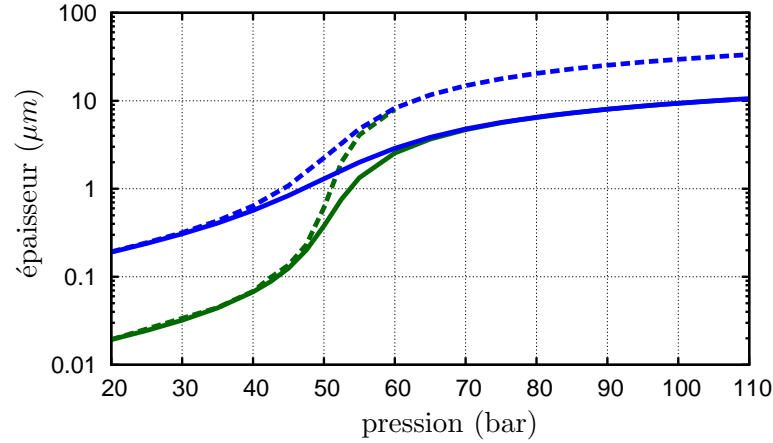


FIGURE IV.15 – Interface  $O_2 - O_2$  : influences respectives de l'étirement et du paramètre de capillarité :  $\epsilon=100 \text{ s}^{-1}$  et  $\kappa = 10^{-4}$  (—),  $\epsilon=1000 \text{ s}^{-1}$  et  $\kappa = 10^{-4}$  (—),  $\epsilon=100 \text{ s}^{-1}$  et  $\kappa = 10^{-2}$  (---) et  $\epsilon=1000 \text{ s}^{-1}$  et  $\kappa = 10^{-2}$  (—)

et d'énergie avec l'expression des flux de diffusion haute pression. Le modèle du second gradient a agi comme attendu dans la zone subcritique pour lequel il a été développé initialement. Il permet le calcul de la transition à travers les zones instables thermodynamiquement en contrebalançant les flux de rétro-diffusion. Dans la zone supercritique, les effets sont limités aux pressions proches de la pression critique. Lorsque l'interface est naturellement diffuse le terme de second gradient ne permet pas d'étaler d'avantage la transition sans conséquences trop importantes sur les perturbations en pression.

## IV.3 Interfaces non-réactives entre oxygène gazeux et eau liquide

Afin de tester la méthode de second gradient sur la description d'une interface de type chimique on peut s'intéresser à la transition entre de l'eau dense (fluide ou liquide en fonction de la pression) et de l'oxygène gazeux qui existe aux pressions supérieures à la pression critique de l'eau.

On a vu au chapitre I que pour cette gamme de pression le mélange  $O_2 - H_2O$  possédait une courbe de pression, température et composition critique. Il est donc possible de partir d'une situation où l'on est stable et entièrement dans la zone dite gazeuse. On peut ensuite jouer soit sur la pression soit sur la température de manière à pénétrer dans la zone instable.

### IV.3.1 Conditions aux limites

On a choisi ici de fixer la pression à  $P^\infty=260$  bar et d'injecter de l'oxygène et de l'eau purs et de faire baisser progressivement la température d'injection notée  $T^0$

qu'on impose égale des deux cotés.

TABLE IV.3 – Conditions aux limites

$$\begin{aligned}
 T(+\infty) &= T^0, & T(-\infty) &= T^0 \\
 Y_{O_2}(+\infty) &= 0,0, & Y_{O_2}(-\infty) &= 1,0 \\
 Y_{H_2O}(+\infty) &= 1,0, & Y_{H_2O}(-\infty) &= 0,0 \\
 \tilde{v}_\xi(+\infty) &= 1,0, & \tilde{v}_\xi(-\infty) &= \sqrt{\frac{\rho^+}{\rho^-}}
 \end{aligned}$$

### IV.3.2 Structure des interfaces

Parmi les différents points de fonctionnement, on a retenu ici trois cas pour illustrer l'action du second gradient, un premier cas tel que le mélange soit naturellement stable ( $T^0 = 675$  K) et deux cas instables thermodynamiquement ( $T^0 = 668$  K et  $660$  K). Les calculs sont réalisés en employant la méthode d'interface diffuse du second gradient avec une valeur du paramètre de capillarité de  $\kappa = 10^{-4} \text{g}^{-1} \text{cm}^7 \text{s}^{-2}$ .

Les profils de température obtenus sont représentés en figure IV.16. On peut observer que le mélange entre l'eau et l'oxygène ne s'effectue pas de manière isotherme, c'est l'un des effets de la thermodynamique des gaz réels pour un mélange. L'enthalpie de chaque espèce dépend de la composition globale du mélange, on peut donc identifier une énergie propre et une énergie d'interaction qui fait baisser la température globale du mélange.

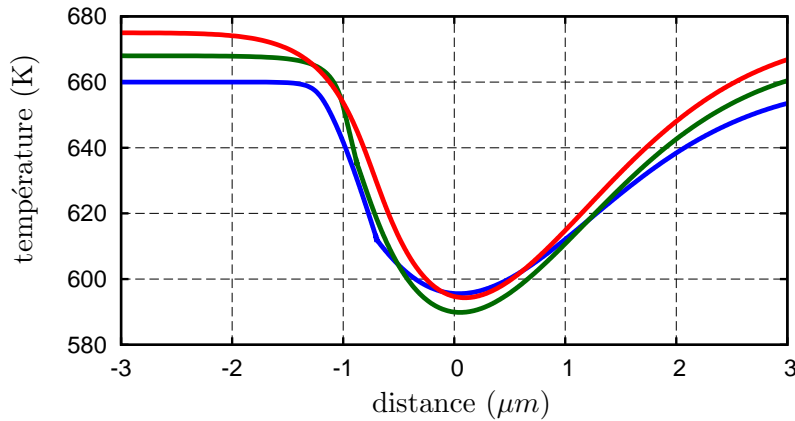


FIGURE IV.16 – Interface  $O_2 - H_2O$  à  $P^\infty = 260$  bar : profils de température pour  $T^0$  (—) 660 K, (—) 668 K et (—) 675 K.

Les profils de fraction molaire d'eau tracés en figure IV.17 mettent en évidence la présence d'une discontinuité sur la composition du mélange pour les températures d'injection de 668 K et 660 K. On pourra également noter que l'intensité de ce saut augmente quand la température diminue.

Cette discontinuité de composition entraîne également une discontinuité de la masse volumique que l'on peut voir sur la figure IV.18. On a donc affaire à une vapeur en équilibre avec un liquide les deux phases ayant des compositions différentes.

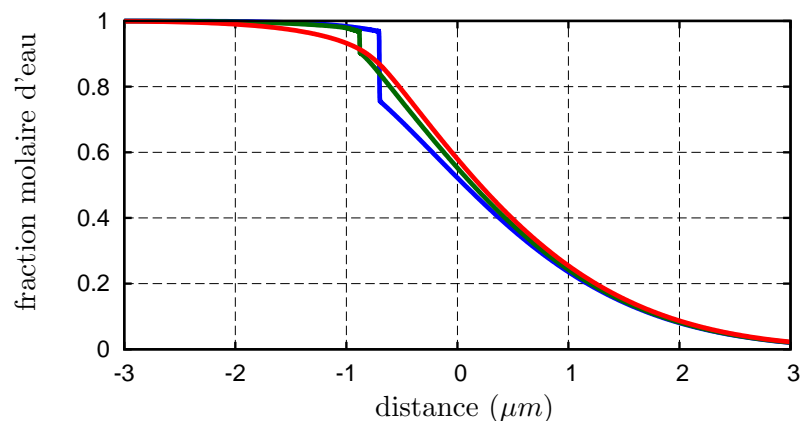


FIGURE IV.17 – Interface  $O_2 - H_2O$  à  $P^\infty=260$  bar : profils de fraction molaire pour  $T^0$  (—) 660K, (—) 668K et (—) 675K.

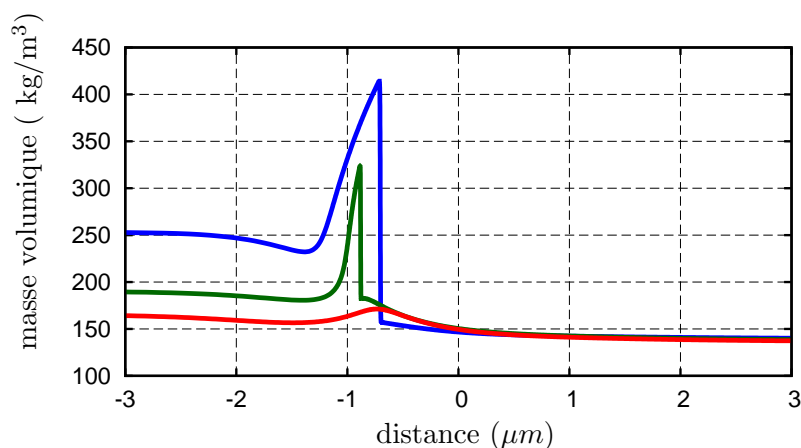


FIGURE IV.18 – Interface  $O_2 - H_2O$  à  $P^\infty=260$  bar : profils de masse volumique pour  $T^0$  (—) 660K, (—) 668K et (—) 675K.

### IV.3.3 Trajectoires dans le diagramme de phase

L'utilisation d'un diagramme de phase permet de mettre en évidence les caractéristiques de cette interface liquide/vapeur binaire. Le diagramme  $(X_{H_2O}, T)$  montre ainsi que ces interfaces sont isothermes et les deux phases en regard correspondent à deux états à l'équilibre. Pour la trajectoire de la solution à 675 K, on peut voir qu'elle pénètre dans la zone métastase sans franchir la limite de stabilité.

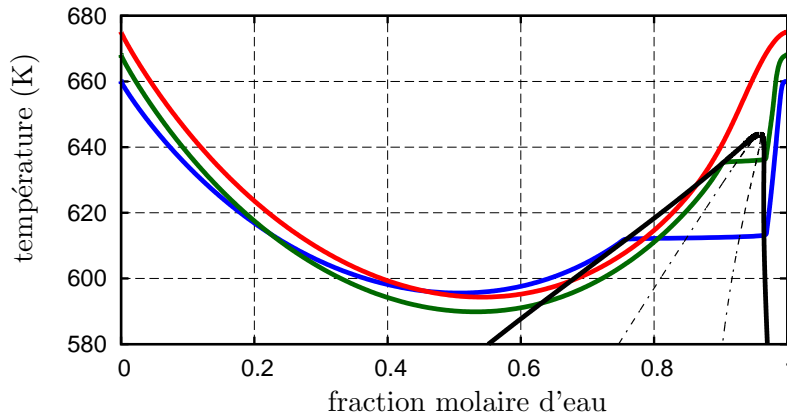


FIGURE IV.19 – Interface  $O_2 - H_2O$  à  $P^\infty = 260$  bar : trajectoires dans le diagramme  $(X_{H_2O}, T)$  pour  $T^0$  (—) 660K, (—) 668K et (—) 675K. Equilibres diphasiques (—) et limite de stabilité (---) du mélange.

Les sauts de pression induits par le modèle de second gradient lors de la traversée de l'interface sont représentés sur la figure IV.20. Comme pour le cas de l'oxygène pur, les zones impactées sont uniquement situées dans la traversée de l'interface entre les deux points à l'équilibre. L'amplitude des perturbations augmente avec l'intensité du saut et donc avec la baisse de la température  $T^0$ .

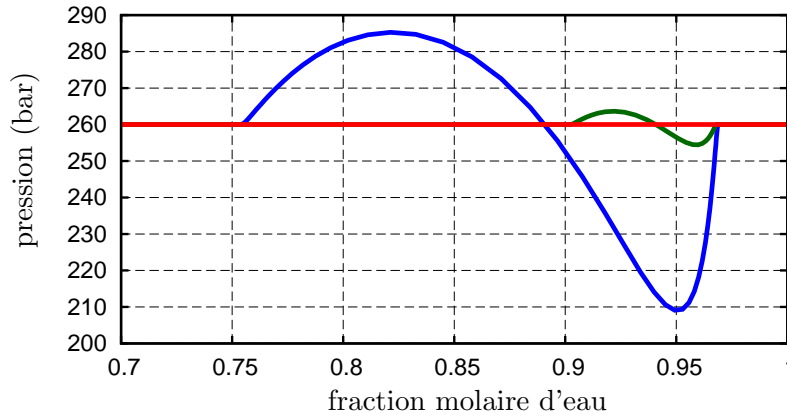


FIGURE IV.20 – Interface  $O_2 - H_2O$  à  $P^\infty = 260$  bar : trajectoires dans le diagramme  $(X_{H_2O}, P)$  à 260 bar pour  $T^0$  (—) 660K, (—) 668K et (—) 675K.

En conclusion, l'approche du second gradient donne une représentation continue des équilibres chimiques liquide/vapeur de mélange binaire. Le modèle s'active de manière ciblée dans la zone de transition entre les deux phases en équilibre. Ces équilibres sont caractérisés par des sauts de densité et de composition au niveau de l'interface. La formulation du second gradient que nous avons retenue ne reposant que sur la densité globale du mélange, cette discontinuité du volume massique au niveau de l'interface est nécessaire à l'activation des termes dus au second gradient.

Dans une situation où l'équilibre existerait, entre deux fluides de même densité, un autre paramètre d'interface doit être utilisé.

## IV.4 Interfaces non-réactives entre oxygène froid et un mélange oxygène/eau

Le choix de ce cas test est induit par la structure de flamme de diffusion entre l'oxygène et l'hydrogène. Les études antérieures réalisées par Matuszewski et les études préliminaires réalisées à haute pression montrent en effet que dans une flamme étirée entre de l'oxygène et de l'hydrogène, la combustion a lieu au voisinage du point d'arrêt légèrement du côté oxygène. Les espèces ainsi produites rétro-diffusent dans l'écoulement et par conséquent au moment où l'oxygène transite du dense au dilué, il existe une faible concentration d'eau et de peroxyde d'hydrogène dans le mélange. Les autres espèces produites se trouvent seulement sous forme de traces. En effet, ce sont pour la plupart des espèces instables aux basses températures et elles ont donc tendance à se recombinaison. Les études préliminaires ont également montré que le peroxyde d'hydrogène ne jouait quasiment pas sur la stabilité thermodynamique du mélange. Nous nous sommes donc limités à une étude d'un mélange entre de l'oxygène froid et un mélange fluide composé d'oxygène et d'eau.

### IV.4.1 Conditions aux limites

On réalise la simulation d'une structure étirée entre de l'oxygène froid pur et un mélange composé à 98 % d'oxygène et à 2 % d'eau à 400 K représentatif des situations en amont de la flamme de diffusion O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>. On fait ensuite varier la pression  $P^\infty$  imposée en condition limite.

TABLE IV.4 – Conditions aux limites

$$\begin{aligned} T(+\infty) &= 400K, & T(-\infty) &= 140K \\ Y_{O_2}(+\infty) &= 0,98, & Y_{O_2}(-\infty) &= 1,00 \\ Y_{H_2O}(+\infty) &= 0,02, & Y_{H_2O}(-\infty) &= 0,00 \\ \tilde{v}_\xi(+\infty) &= 1, & \tilde{v}_\xi(-\infty) &= \sqrt{\frac{\rho^+}{\rho^-}} \end{aligned}$$

### IV.4.2 Structure étirée monophasique

On commence par réaliser des simulations sans utiliser le second gradient. On fait progressivement baisser la pression en partant de 80 bar.

L'évolution des profils de température est représentée sur la figure IV.21, ces derniers sont très peu modifiés par la pression. Ils sont principalement contrôlés par la diffusion de la chaleur qui dépend du coefficient de diffusion thermique qui est ici peu sensible aux variations de pression et de composition.

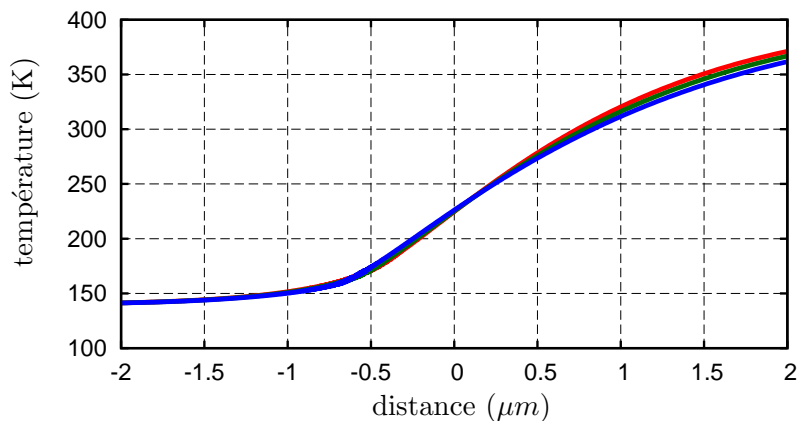


FIGURE IV.21 – Interface  $O_2 - O_2/H_2O$  : évolution des profils de température en fonction de la pression : à 80 bar (—), à 70 bar (—) et à 60 bar (—).

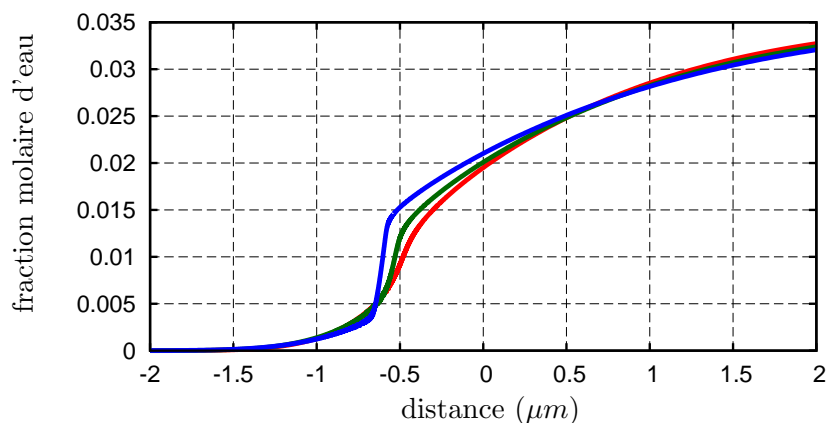


FIGURE IV.22 – Interface  $O_2 - O_2/H_2O$  : évolution des profils de fraction molaire d'eau en fonction de la pression : à 80 bar (—), à 70 bar (—) et à 60 bar (—).

Les profils de fraction molaire tracés sur la figure IV.22 sont de plus en plus raides au fur et à mesure que la pression baisse. Cela s'explique par la chute du coefficient  $\gamma_{12}$  introduit au chapitre II et tracé sur la figure IV.23. En effet, si l'on néglige l'effet Soret pour un mélange binaire, le flux de diffusion de l'espèce  $i$  est donné par

$$\mathcal{J}_1 = -\rho\gamma_{12}D_{12}^B\nabla Y^1. \quad (\text{IV.36})$$

La masse volumique, la vitesse et le coefficient de diffusion binaire sont modifiés par les conditions de pression, température et de composition mais on peut faire l'hypothèse raisonnable que ces variations sont faibles devant la diminution de  $\gamma_{12}$  pour simplifier la compréhension. Pour équilibrer les membres de gauche et de droite, une baisse de  $\gamma_{12}$  est alors compensée par une augmentation localisée des gradients des fractions massiques des espèces. Lors du passage de 80 bar à 60 bar le minimum de  $\gamma_{12}$  est divisé approximativement par 3 et on observe le ratio inverse sur la pente

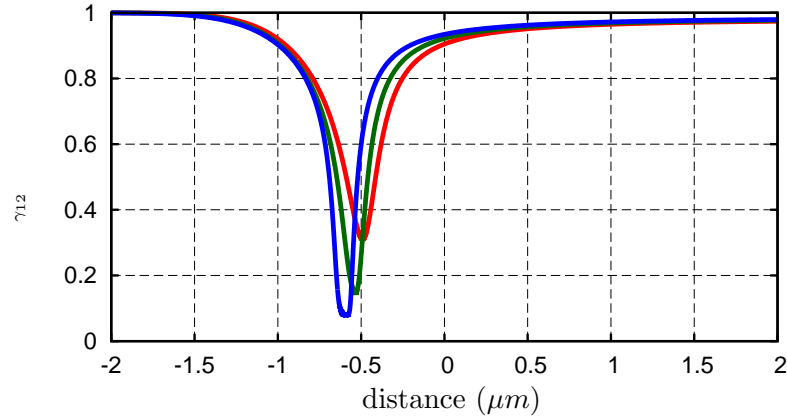


FIGURE IV.23 – Interface O<sub>2</sub>–O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O : évolution de  $\gamma_{12}$  en fonction de la pression : à 80 bar (—), à 70 bar (—) et à 60 bar (—).

maximale des profils de fractions molaires d'eau ce qui est cohérent avec l'explication précédente.

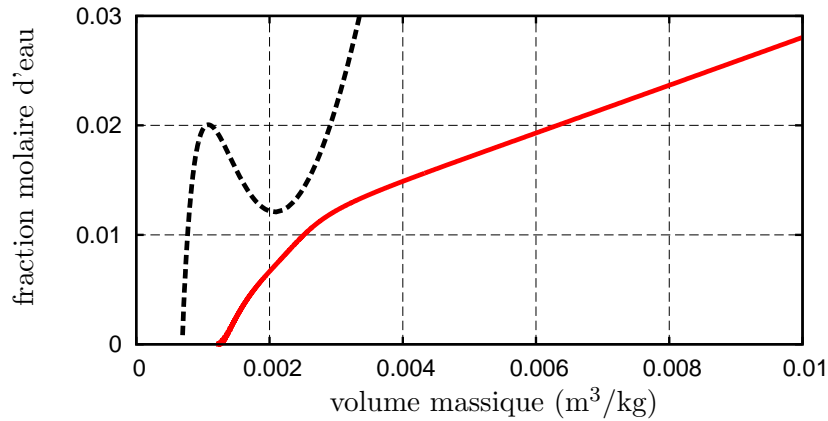


FIGURE IV.24 – Interface O<sub>2</sub> – O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O : trajectoire dans le diagramme des phases ( $v, X_{\text{H}_2\text{O}}$ ) à 80 bar (—) et limite de stabilité (—).

Les figures IV.24 et IV.25 montrent les trajectoires de la structure dans le diagramme des phases ( $v, X_{\text{H}_2\text{O}}$ ) à 80 et 60 bar avec les limites de stabilité respectives. On peut voir que la limite de stabilité se déplace vers les volumes massiques plus grands et les fractions molaires d'eau plus faibles quand la pression diminue. Ce qui a pour conséquence pour la structure de se rapprocher de la limite de stabilité quand la pression baisse. On peut voir sur la figure IV.25 qu'avec la formulation des flux non idéale, la zone d'instabilité est répulsive. La trajectoire à 60 bar vient ainsi frôler la limite de stabilité sans jamais la croiser.

Cette force répulsive est néanmoins limitée et la limite est franchie pour une pression ambiante de 55 bar. Cet événement doit physiquement entraîner une séparation de phases. Par rapport aux études préliminaires réalisées dans le chapitre I, on peut



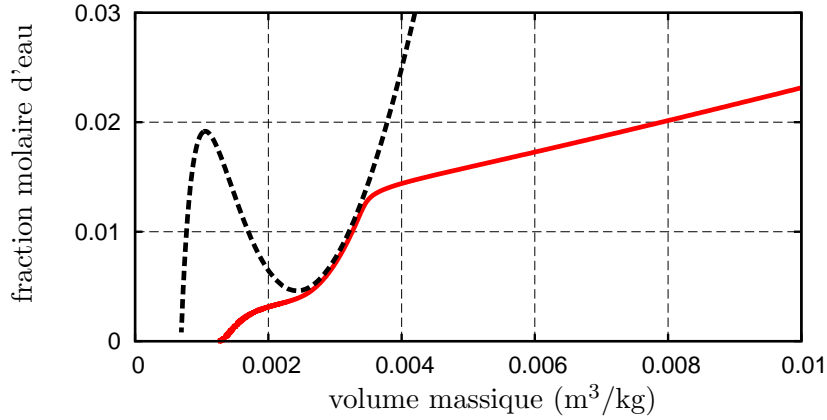


FIGURE IV.25 – Interface  $O_2 - O_2/H_2O$  : trajectoire dans le diagramme des phases  $(v, X_{H_2O})$  à 60 bar (—) et limite de stabilité (---).

prévoir que de l'eau liquide doit apparaître dans le calcul. Le code étant monophasique et monodimensionnel, cela conduit à des configurations impossibles à simuler malgré la prise en compte du second gradient. En effet le second gradient permet de représenter de manière fine la transition entre deux phases. Mais cela présuppose que l'état gauche et l'état droit correspondent justement à ces deux phases. Or dans notre situation on ne peut pas définir de zone spatiale où l'on serait dans la phase eau liquide et une zone où l'on serait dans le gaz. Il est donc nécessaire d'avoir un traitement spécifique pour l'eau liquide.

#### IV.4.3 Structure étirée avec gaz équivalent pour l'eau liquide

L'analyse thermodynamique nous a montré qu'il est nécessaire d'introduire une nouvelle phase liquide majoritairement composée d'eau. Des conclusions analogues ont été obtenues par Lafon *et al.* lors leur étude de l'évaporation des gouttes d'oxygène liquide dans une chambre de combustion à pression subcritique [LMYH07]. La condensation de l'eau à la surface de gouttes d'azote liquide a également été étudiée expérimentalement par Powell [Pow88]. Dans notre situation et compte tenu des résultats préliminaires les phénomènes de condensation et vaporisation sont pris en compte via une réaction



où l'on néglige l'oxygène dissout dans la phase liquide.

Un modèle complet pour tenir compte de la nucléation de goutte d'eau liquide et capable de suivre ensuite l'évolution de leur température, de leur vitesse et de leur diamètre sort du cadre de cette thèse. En effet la concentration et la taille de ces gouttes sont suffisamment faibles pour pouvoir faire l'hypothèse que ces dernières suivent l'écoulement  $\mathbf{v}_{goutte} = \mathbf{v}_{gaz}$  et que l'équilibre thermique avec le gaz est rapidement vérifié et donc  $T_{goutte} = T_{gaz}$ . De manière à ne pas augmenter la complexité

du calcul, l'hypothèse de gaz équivalent est également faite. Cette modélisation introduit une nouvelle équation de conservation pour l'eau liquide

$$\partial_t \rho_{\text{H}_2\text{O}_{liq}} + \nabla \cdot (\rho_{\text{H}_2\text{O}_{liq}} \mathbf{v}) = M_{\text{H}_2\text{O}_{liq}} \omega_{\text{H}_2\text{O}_{liq}}, \quad (\text{IV.38})$$

où le terme source est modélisée de façon analogue aux réactions chimiques classiques par

$$\omega_{\text{H}_2\text{O}_{liq}} = K_\star \left( g_{\text{H}_2\text{O}}^0 - g_{\text{H}_2\text{O}_{liq}}^0 \right), \quad (\text{IV.39})$$

avec  $K_\star = K'_\star Y_{\text{H}_2\text{O}_j}$  en prenant  $K'_\star$  comme une constante et  $j$  comme la phase gazeuse lorsque les gouttes se condensent et  $j$  comme la phase liquide quand les gouttes s'évaporent. Le terme source correspondant est également ajouté sur l'équation de conservation de l'eau dans la phase gazeuse.

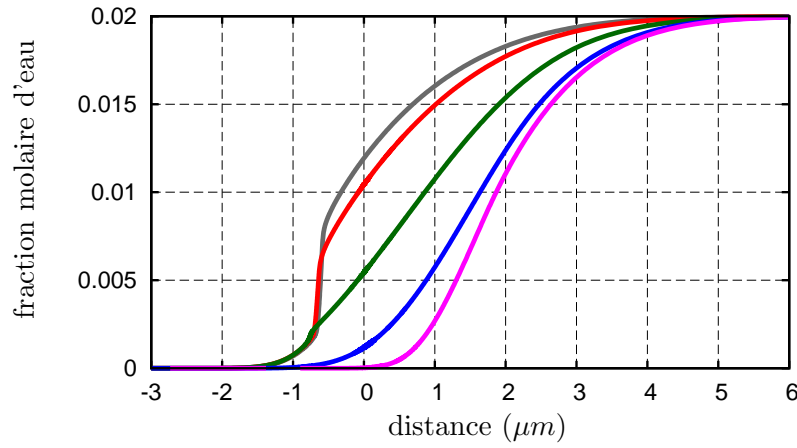


FIGURE IV.26 – Interface O<sub>2</sub> – O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O : profils des fractions massiques d'eau dans la phase gazeuse à 60 bar en fonction du coefficient d'évaporation :  $K'_\star = 0$  (sans gaz équivalent) (—),  $K'_\star = 10^{-8}$  (—),  $K'_\star = 10^{-7}$  (—),  $K'_\star = 10^{-6}$  (—) et  $K'_\star = 10^{-4}$  (—).

Le modèle de gaz équivalent a donc été implémenté dans notre solveur mono-dimensionnel de structure étirée en laissant le paramètre  $K'_\star$  comme une donnée utilisateur. Cette nouvelle fonctionnalité a été utilisée pour recalculer l'interface entre l'oxygène froid et le mélange gazeux à 60 bar pour cinq valeurs de  $K'_\star$ , un premier cas de référence avec  $K'_\star = 0$  qui correspond à la situation sans condensation de l'eau liquide et quatre valeurs non-nulles  $K'_\star = 10^{-8}$ ,  $K'_\star = 10^{-7}$ ,  $K'_\star = 10^{-6}$  et  $K'_\star = 10^{-4}$ . Comme on peut le voir sur la figure IV.26, l'introduction d'une phase contenant de l'eau "liquide" qui échange de la masse avec la phase "gazeuse" change le profil des espèces. Pour mieux saisir l'effet de cette nouvelle phase, les trajectoires correspondant aux cinq situations sont reportées sur un diagramme  $(v, X_{\text{H}_2\text{O}})$  sur la figure IV.27. Lorsque la phase d'eau liquide est introduite, la trajectoire du gaz s'éloigne de la zone instable pour se rapprocher de la courbe d'équilibre entre l'eau liquide et la phase gazeuse. Plus la constante  $K'_\star$  est grande et plus cet effet est

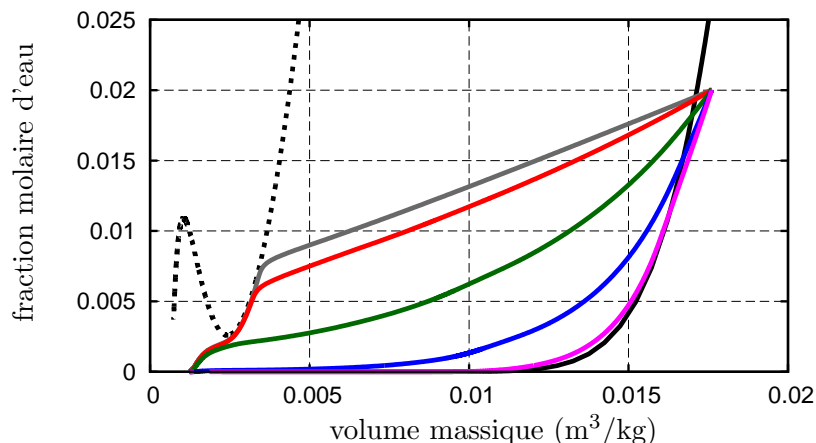


FIGURE IV.27 – Interface  $O_2 - O_2/H_2O$  : trajectoires de la phase gazeuse dans le diagramme  $(v, X_{H_2O})$  à 60 bar en fonction du coefficient d'évaporation :  $K'_* = 0$  (sans gaz équivalent) (—),  $K'_* = 10^{-8}$  (—),  $K'_* = 10^{-7}$  (—),  $K'_* = 10^{-6}$  (—) et  $K'_* = 10^{-4}$  (—) avec courbe d'équilibre (—) et limite de stabilité (· ·).

important. Cependant lorsque la constante  $K'_*$  est trop importante la réaction a tendance à dépasser l'équilibre ce qui rend également le calcul instable.

Des calculs à une pression ambiante subcritique de  $P^\infty = 45$  bar ont ensuite été réalisés. Il faut préciser que sans condensation de l'eau liquide ces calculs ne seraient pas réalisables. Dans le cas de calculs subcritiques, il existe pour chaque pression ambiante une valeur minimale de la constante de réaction pour garantir que la trajectoire ne rentre pas dans la zone instable liée à la condensation de l'eau. Les trajectoires suivies à 45 bar sont présentées dans un diagramme  $(v, X_{H_2O})$  sur la figure IV.28 pour trois valeurs de la constante de réaction  $K'_* = 2 \cdot 10^{-6}$ ,  $K'_* = 10^{-5}$  et  $K'_* = 10^{-4}$ .

Comme pour le cas supercritique, l'effet de la condensation de l'eau liquide conduit à une diminution de la fraction molaire d'eau présente dans la phase gazeuse. La phase gazeuse s'éloigne ainsi de la zone instable. Cependant, comme pour le cas d'une interface d'oxygène pur, il n'existe pas de chemin pour éviter la zone instable chimiquement entre les courbes d'équilibre entre l'oxygène liquide et l'oxygène gazeux représentées en orange sur la figure IV.28. La formulation de l'interface diffuse de type second gradient rentre alors en jeu pour permettre de traverser continûment cette zone. On pourra noter que l'évolution de la fraction molaire d'eau n'est pas monotone sur la figure IV.29. Elle décroît dans la zone entre les équilibres de l'oxygène gazeux et liquide. Cela est cohérent avec notre analyse des équilibres eau-oxygène, entre les deux états à l'équilibre l'eau est plus soluble dans l'oxygène liquide que dans l'oxygène gazeux.

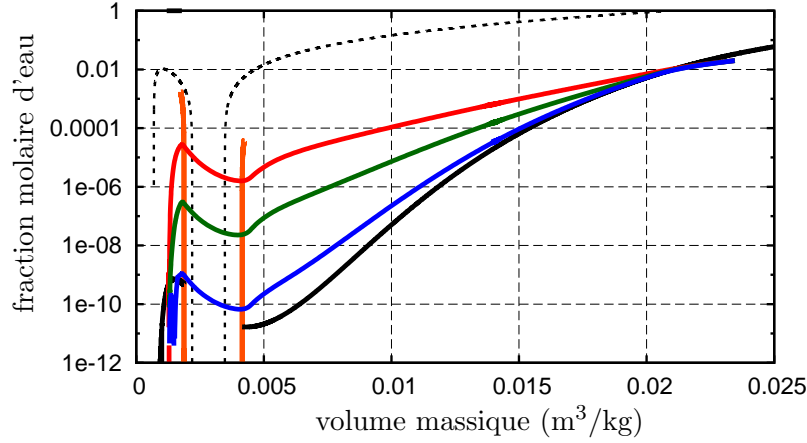


FIGURE IV.28 – Interface  $O_2 - O_2/H_2O$  : trajectoires de la phase gazeuse dans le diagramme  $(v, X_{H_2O})$  à 45 bar en fonction du coefficient d'évaporation :  $K'_* = 2 \cdot 10^{-6}$  (—),  $K'_* = 10^{-5}$  (—),  $K'_* = 10^{-4}$  (—), avec courbe d'équilibre avec l'eau liquide (—) courbe d'équilibre entre l'oxygène liquide et l'oxygène gazeux (—) et limite de stabilité (—).

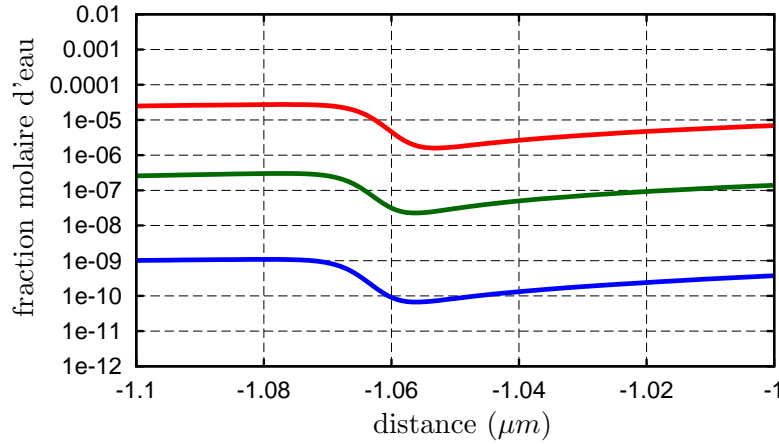


FIGURE IV.29 – Profils de fraction molaire d'eau dans la phase gazeuse à 45 bar en fonction du coefficient d'évaporation :  $K'_* = 2 \cdot 10^{-6}$  (—),  $K'_* = 10^{-5}$  (—),  $K'_* = 10^{-4}$  (—).

## IV.5 Flammes étirées entre oxygène froid et hydrogène froid

Ce calcul est représentatif des structures de flammelettes que l'on retrouve dans les flammes de diffusion turbulentes. Cette configuration, outre le nombre d'espèces qui augmente, se complexifie par les réactions chimiques. Ces dernières apportent une raideur supplémentaire au système d'équations et des couplages non linéaires entre les différentes espèces. Par ailleurs, les réactions chimiques créent une source d'énergie ce qui accroît les gradients de température dans l'écoulement et qui entraîne

une augmentation des autres variations thermodynamiques. Les flammes de diffusion supercritiques ont fait l'objet de nombreuses études. L'influence de l'utilisation de schémas réactionnels complexes sur la structure de flamme a été étudié par Darabiha [DCGS88, Dar92]. Les limites d'extinction en fonction du taux d'étirement ont fait l'objet du travail de Pons [PDC<sup>+</sup>09a] et Giovangigli [GM12a]. L'étude de l'influence de la pression a été effectuée par Ribert [RZY<sup>+</sup>08], sur des plages de pressions subcritique et supercritique en utilisant des températures d'injection supérieures à la température critique de l'oxygène. Notre étude s'inscrit dans le prolongement de ces travaux en étudiant l'influence de la pression sur la structure de flamme et sur la transition dense-dilué de l'oxygène, injecté à une température inférieure à sa température critique.

### IV.5.1 Conditions aux limites

La structure de flamme étirée est obtenue en injectant à contre-courant de l'oxygène froid à une température  $T^- = 100$  K et de l'hydrogène à une température  $T^+ = 300$  K qui correspondent à des conditions proches des cas réels d'injection dans des moteurs cryotechniques. Le choix d'une température d'injection inférieure à la température critique de l'oxygène avait également été fait par Ribert [RZY<sup>+</sup>08], pour des pressions supérieures à 50 bar. La méthode du second gradient permet d'étendre cette étude à des pressions subcritiques. L'étirement a été fixé à  $\epsilon = 10000$  s<sup>-1</sup> qui correspond à de l'hydrogène ayant une vitesse normale de l'ordre de 100 m.s<sup>-1</sup> sur une longueur caractéristique de 1 mm. La pression ambiante peut varier d'un calcul à l'autre de manière à pouvoir réaliser une étude paramétrique de l'influence de la pression sur la structure de flamme. L'ensemble des conditions limites est rappelé dans le tableau IV.5.

TABLE IV.5 – Conditions aux limites

$$\begin{aligned} T(-\infty) &= 100 \text{ K}, & T(+\infty) &= 300 \text{ K} \\ Y_{O_2}(-\infty) &= 1, 0, & Y_{O_2}(+\infty) &= 0, 0 \\ Y_{H_2}(-\infty) &= 0, 0, & Y_{H_2}(+\infty) &= 1, 0 \\ \tilde{v}_\xi(-\infty) &= \sqrt{\frac{\rho^+}{\rho^-}}, & \tilde{v}_\xi(+\infty) &= 1, 0 \end{aligned}$$

### IV.5.2 Cinétique chimique

Différents schémas réactionnels ont été testés sans que les différents profils soient significativement modifiés. Par conséquent nous avons gardé pour toute l'étude le schéma réactionnel de Ô Conaire *et al.* [OCCS<sup>+</sup>04] donné dans la table IV.6.

La condensation de l'eau liquide présentée à la section précédente est également employée dans ces simulations avec la relation



TABLE IV.6 – Schéma cinétique Ö Conaire *et al.* [OCCS<sup>+</sup>04] au formalisme CHEM-KIN

H+O2=OH+O	1.91E14	0.00	16440.
O+H2=OH+H	5.08E04	2.67	6292.
OH+H2=H2O+H	2.16E08	1.51	3430.
O+H2O=2OH	2.97E06	2.02	13400.
H2+M=H+H+M	4.57E19	-1.40	105100.
H2/2.50/ H2O/12.0/			
O+O+M=O2+M	6.17E15	-0.50	0.
H2/2.50/ H2O/12.0/			
O+H+M=OH+M	4.72E18	-1.00	0.
H2/2.50/ H2O/12.0/			
H+OH+M=H2O+M	4.50E22	-2.00	0.
H2/0.73/ H2O/12.0/			
H+O2(+M)<=>HO2(+M)	1.48E12	0.60	0.
LOW / 3.48E+16 -0.41 -1120./			
TROE/ 0.5000 1.E-30 1.E+30/			
H2/1.30/ H2O/14.00/			
H+HO2=H2+O2	1.66E13	0.00	820.
H+HO2=2OH	7.08E13	0.00	300.
O+HO2=O2+OH	3.25E13	0.00	0.
OH+HO2=H2O+O2	2.89E13	0.00	-500.
HO2+HO2<=>H2O2+O2	4.20E14	0.00	11980.
DUPLICATE			
HO2+HO2 <sub>i</sub> = <sub>j</sub> H2O2+O2	1.30E11	0.00	-1629.
DUPLICATE			
H2O2(+M)<=>OH+OH(+M)	2.95E14	0.00	48400.
LOW / 1.200E+17 .000 45500./			
TROE/ .5000 1.E-30 1.E+30/			
H2/2.50/ H2O/12.0/			
H2O2+H=H2O+OH	2.41E13	0.00	3970.
H2O2+H=HO2+H2	6.03E13	0.00	7950.
H2O2+O=HO2+OH	9.55E06	2.00	3970.
H2O2+OH=H2O+HO2	1.00E12	0.00	0.
DUPLICATE			
H2O2+OH=H2O+HO2	5.80E14	0.00	9560.
DUPLICATE			

### IV.5.3 Structure de flamme de diffusion

Nous avons sélectionné le cas représentatif d'une flamme supercritique à une pression  $P^\infty = 60$  bar et le cas d'une flamme subcritique à une pression  $P^\infty = 45$  bar.

### Flamme étirée supercritique

Les figures IV.30 et IV.31 présentent l'évolution de la température, des fractions molaires des différentes espèces et de la densité dans la structure de flamme étirée à 60 bar pour une valeur du paramètre de capillarité fixée à  $\kappa = 10^{-2} \text{g}^{-1} \text{cm}^7 \text{s}^{-2}$  et une constante de pseudo-condensation de l'eau de  $K'_* = 10^{-4} \text{mol.s.cm}^{-5}$ . Cette configuration met en évidence quelques caractéristiques de la flamme étirée entre oxygène et hydrogène froids. Tout d'abord, il apparaît sur la figure IV.30 que la flamme est située légèrement en amont oxygène du point d'arrêt coté situé à une abscisse  $x = 0 \text{ }\mu\text{m}$ . La figure montre également que la transition dense-dilué a lieu en amont de la flamme dans la zone de préchauffage. La figure IV.31 met en évidence l'apparition de l'eau liquide avec un pic à 1% en fraction molaire.

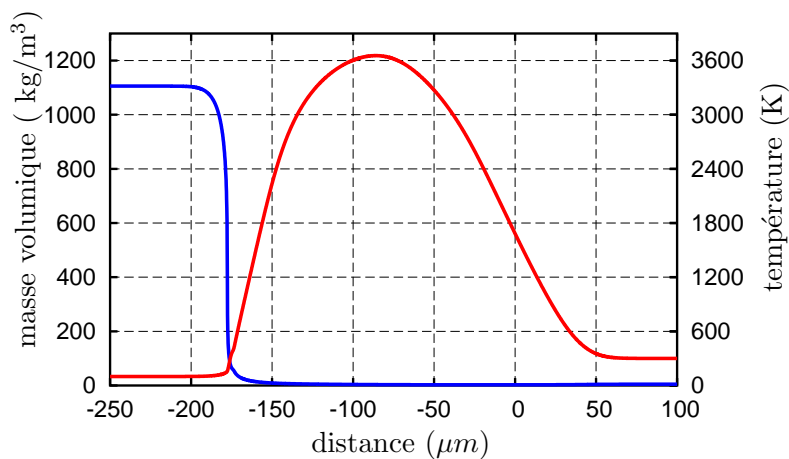


FIGURE IV.30 – Flamme étirée à 60 bar : profil de masse volumique (—) et de température (—).

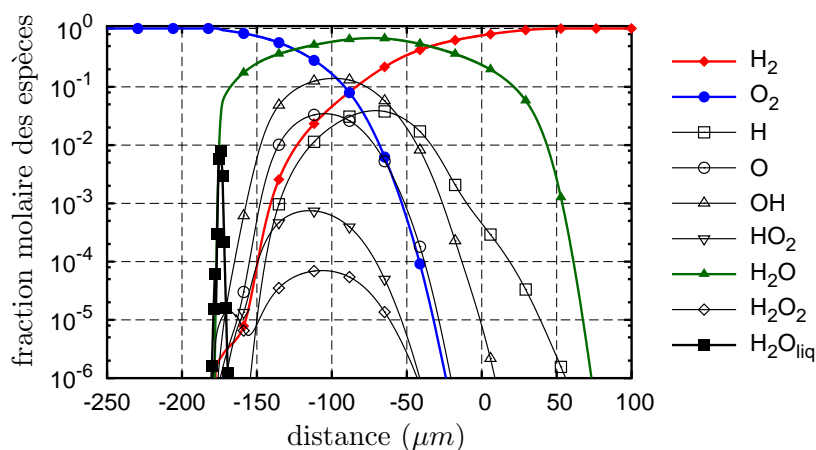


FIGURE IV.31 – Flamme étirée à 60 bar : profils des espèces.

### Flamme étirée subcritique

L'utilisation du second gradient et de la condensation de l'eau liquide permet de calculer des flammes étirées à des pressions subcritiques avec une évaporation de l'oxygène liquide en amont de la flamme. On peut en particulier s'attarder sur la flamme étirée à 45 bar pour une valeur du paramètre de capillarité fixé à  $\kappa = 10^{-2} \text{g}^{-1} \text{cm}^7 \text{s}^{-2}$  et une constante de pseudo-condensation de l'eau de  $K'_\star = 10^{-4} \text{mol.s.cm}^{-5}$ .

Les profils de température et de masse volumique sont présentés sur la figure IV.32. Par rapport à la flamme calculée à 60 bar, on observe une baisse de la température maximale de 3655 K à 3610 K et un élargissement de la structure en accord avec les observations réalisées dans les études antérieures. Hormis cette dilatation spatiale l'amplitude des différents profils de fractions molaires restent quasiment identiques comme on peut le voir sur la figure IV.33.

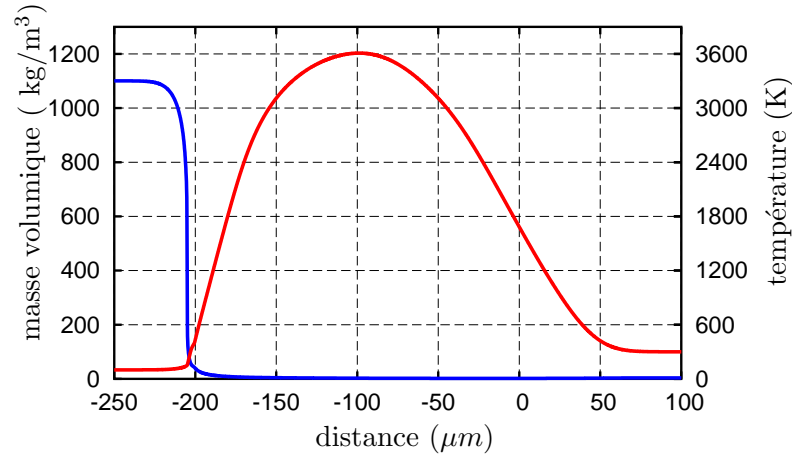


FIGURE IV.32 – Flamme étirée à 45 bar : profils de masse volumique (—) et de température (—).

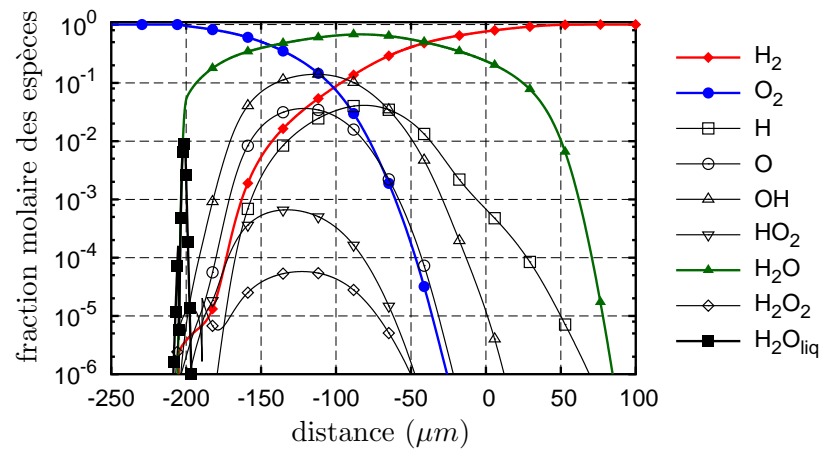


FIGURE IV.33 – Flamme étirée à 45 bar : profils des espèces.



#### IV.5.4 Enthalpie spécifique au voisinage de l'instabilité mécanique

Le problème de la définition des grandeurs spécifiques à pression constante pose problème au voisinage de l'instabilité mécanique  $\partial_\rho P = 0$ . En effet, par définition ces termes possèdent une partie qui diverge lorsque  $\partial_\rho P$  tend vers 0. Notre objectif étant de traverser la zone d'instabilité mécanique, cela introduit une difficulté supplémentaire. En effet, les grandeurs spécifiques et en particulier l'enthalpie spécifique interviennent dans la définition des flux non idéaux. Il est donc nécessaire d'appliquer une limitation de ces termes dans les calculs des flux qui a été présentée dans l'expression (IV.33). Les figures IV.34 et IV.35 montrent les conséquences de la diminution du terme  $\partial_\rho P$  sur la valeur de l'enthalpie spécifique de l'eau à trois pressions 54 bar, 70 bar et 90 bar. Lorsque la pression baisse, le minimum atteint par  $\partial_\rho P$  diminue et la variation de l'enthalpie spécifique augmente de façon inversement proportionnelle.

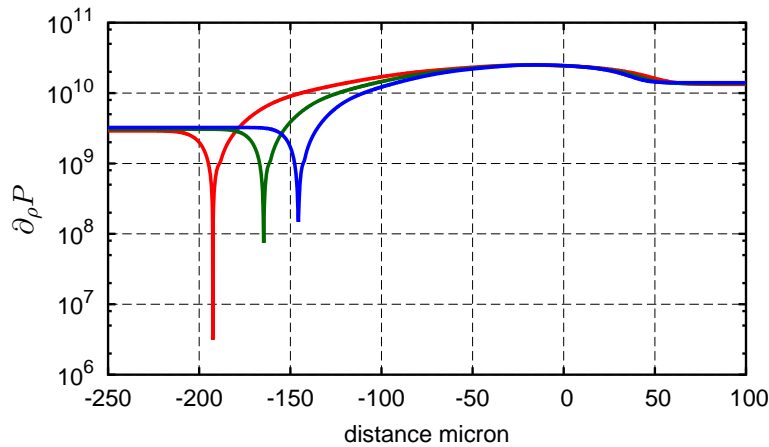


FIGURE IV.34 – Flamme étirée : évolution du critère  $\partial_\rho P$  avec la pression :  $P = 54$  bar (—),  $P = 70$  bar (—),  $P = 90$  bar (—)

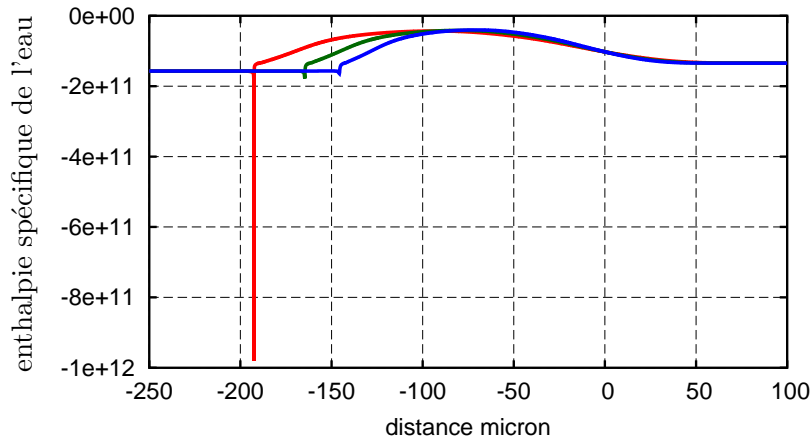


FIGURE IV.35 – Flamme étirée : évolution de l'enthalpie spécifique de l'eau avec la pression  $P = 54$  bar (—),  $P = 70$  bar (—),  $P = 90$  bar (—)

#### IV.5.5 Influence du paramètre de capillarité

Une fois la structure globale des flammes étudiée, on peut s'intéresser à la transition de l'oxygène dense dans ces structures. On peut ainsi étudier la transition pour trois valeurs du paramètre de capillarité  $\kappa = 10^{-4} \text{g}^{-1} \text{cm}^7 \text{s}^{-2}$ ,  $\kappa = 10^{-2} \text{g}^{-1} \text{cm}^7 \text{s}^{-2}$  et  $\kappa = 0,1 \text{g}^{-1} \text{cm}^7 \text{s}^{-2}$  pour des pressions de 60 et 45 bar.

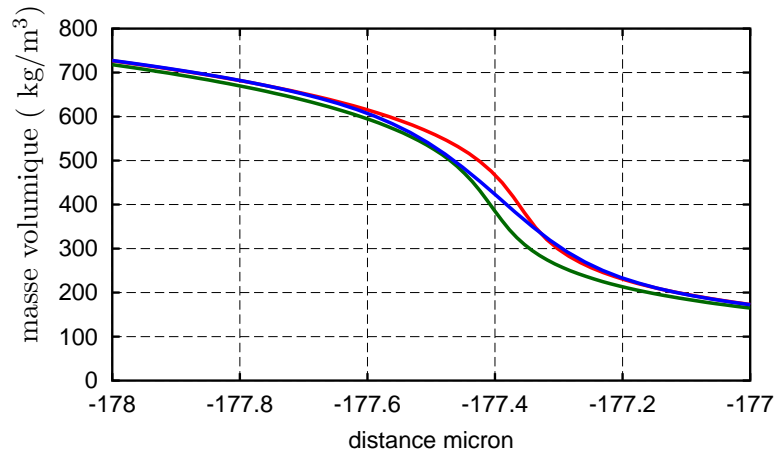


FIGURE IV.36 – Flamme étirée : profils de masse volumique  $\kappa=0,0001$  (—),  $\kappa=0,01$  (—),  $\kappa=0,1$  (—).

L'évolution des profils de masse volumique à 60 bar est représentée sur la figure IV.36, la transition est très peu influencée par la valeur du paramètre de capillarité. On observe des différences sur les profils sur une distance de l'ordre du micron. Au delà les profils se superposent. Pour des valeurs du paramètre de capillarité raisonnables, les phénomènes de pseudo évaporation de l'oxygène et la combustion dans la flamme sont donc en grande partie décorrélés, mais la présence de la flamme impose les gradients de température dans la zone de préchauffage.

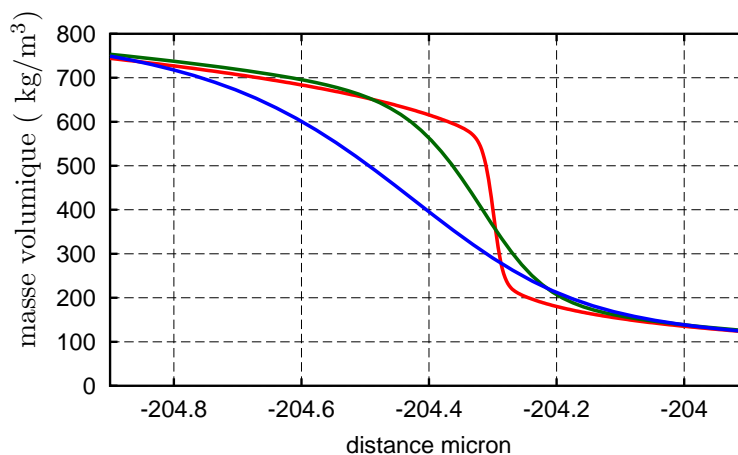


FIGURE IV.37 – Flamme étirée : profils de masse volumique  $\kappa=0,0001$  (—),  $\kappa=0,01$  (—),  $\kappa=0,1$  (—)

Comme pour la transition dans l'oxygène pur, on observe de fortes différences sur la structure subcritique à 45 bar sur la figure IV.37. Plus le paramètre de capillarité est faible et plus la transition est raide. Cependant, comme dans le cas supercritique, cette modification de la transition dense-dilué n'a pas d'effet à longue distance. En effet, à moins de quelques microns de l'interface les différents profils se superposent.

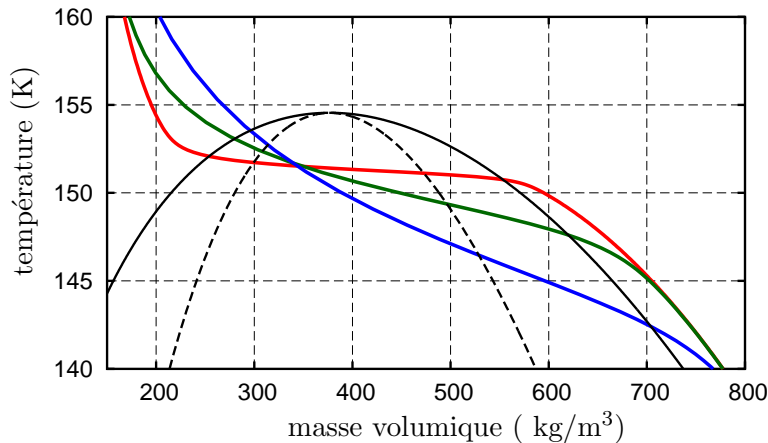


FIGURE IV.38 – Flamme étirée : trajectoires  $(\rho, T)$   $\kappa=0,0001$  (—),  $\kappa=0,01$  (—),  $\kappa=0,1$  (—).

On peut tracer les trajectoires de la flamme à 45 bar dans les diagrammes  $(\rho, T)$  et  $(\rho, P)$  sur les figures IV.38 et IV.39 sur lesquelles on ajoute les courbes d'équilibre et les limites de stabilité thermodynamique de l'oxygène pur. Pour une valeur de  $\kappa = 10^{-4} \text{g}^{-1} \text{cm}^7 \text{s}^{-2}$ , la transition a lieu quasiment de manière isotherme entre les deux points à l'équilibre. Pour les plus grandes valeurs du paramètre de capillarité, la transition n'est plus isotherme comme on peut le voir sur le diagramme IV.38 et s'étend au delà des équilibres thermodynamiques. L'amplitude de l'oscillation de la

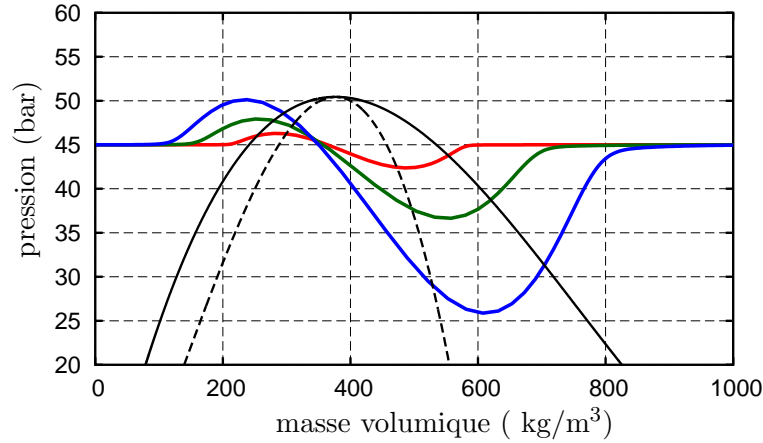


FIGURE IV.39 – Flamme étirée : trajectoires  $(\rho, P)$   $\kappa=0,0001$  (—),  $\kappa=0,01$  (—),  $\kappa=0,1$  (—)

perturbation en pression augmente ainsi que la plage de masses volumiques où la pression est modifiée comme on peut le voir sur le diagramme IV.39. Ce phénomène est différent de celui observé pour une structure d'oxygène pur s'évaporant où les différentes trajectoires se superposaient dans un diagramme des phases. Cette modification peut s'expliquer par la présence de forts gradients thermiques induits par la flamme dans la zone de préchauffage. En effet, en faisant l'hypothèse que le champ de température reste figé, l'écart de température de part et d'autre de la transition est en première approximation proportionnel à l'épaisseur de la transition.

#### IV.5.6 Influence de la condensation

De façon similaire à l'étude de l'influence du paramètre de capillarité on peut étudier l'influence de la constante de la réaction de condensation de l'eau en régime supercritique et subcritique. Les trajectoires suivies pour différentes du paramètre  $K'_\star \text{ mol.s.cm}^{-5}$  sont représentées à 60 bar sur la figure IV.40 et à 45 bar sur la figure IV.41.

Pour les deux pressions on observe un comportement similaire à celui de la structure non réactive entre l'oxygène pur et un mélange contenant des traces d'eau. La condensation de l'eau liquide est nécessaire pour éviter la zone d'instabilité thermodynamique et se rapprocher de la courbe d'équilibre. Plus la pression diminue et plus il est nécessaire d'avoir une constante  $K'_\star$  forte pour éviter de rencontrer la zone d'instabilité liée à la condensation de l'eau. On retrouve sur le diagramme IV.41 le fait que la trajectoire traverse la zone instable, liée à la transition dense-dilué de l'oxygène, grâce au second gradient qui équilibre les termes de rétro-diffusion des flux non idéaux. On notera que les différences engendrées par les différentes valeurs de  $K'_\star$  sont limitées à la zone métastable. En dehors de celle-ci, les trajectoires se superposent. Il n'y a donc pas d'influence à longue portée sur la structure de flamme de diffusion. L'eau gazeuse créée dans la flamme diffuse vers l'oxygène froid et se

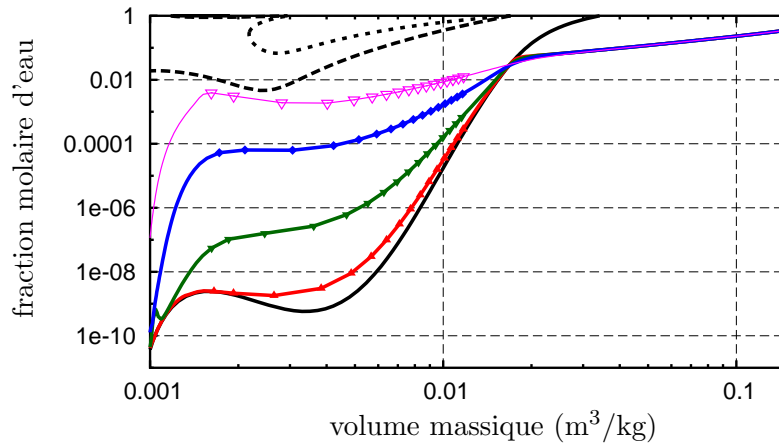


FIGURE IV.40 – Flamme étirée : influence de la condensation à 60 bar.  $K'_* = 10^{-4}$  mol.s.cm $^{-5}$  (—),  $K'_* = 10^{-2}$  mol.s.cm $^{-5}$  (—),  $K'_* = 10^{-6}$  mol.s.cm $^{-5}$  (—) et  $K'_* = 10^{-7}$  mol.s.cm $^{-5}$  (—). Courbe d'équilibre avec l'eau liquide (—) et limite de stabilité (---).

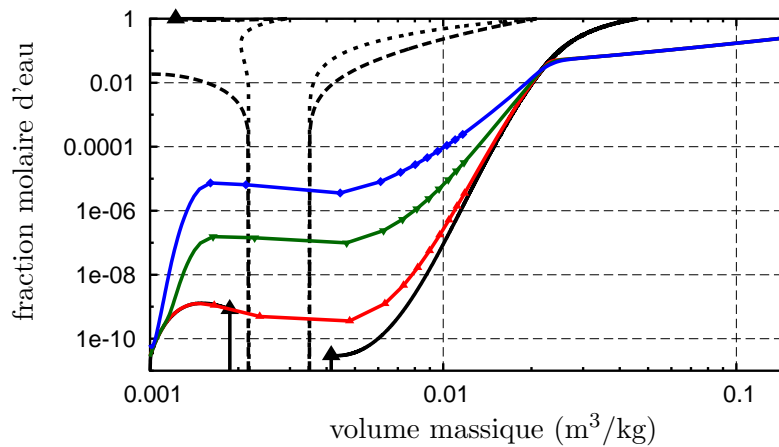


FIGURE IV.41 – Flamme étirée : influence de la condensation à 45 bar.  $K'_* = 10^{-2}$  mol.s.cm $^{-5}$  (—),  $K'_* = 10^{-4}$  mol.s.cm $^{-5}$  (—) et  $K'_* = 10^{-6}$  mol.s.cm $^{-5}$  (—). Courbe d'équilibre (—) et limite de stabilité (---).

condense en amont de la zone de préchauffage.

### IV.5.7 Discrétisation spatiale des interfaces

Au delà de l'étude sur des structures de flammes étirées stationnaires monodimensionnelles, le second objectif de cette étude est d'étudier la possibilité d'amplifier l'effet du second gradient de manière à augmenter les épaisseurs d'interface transcritique sur des configurations industrielles. Dans la situation d'une interface entre de l'oxygène pur froid et chaud, on a montré que le second gradient pouvait augmenter significativement l'épaisseur aux pressions subcritique et que cet effet s'estompait aux pressions supercritiques où l'interface est naturellement diffuse.

Dans cette étude, le modèle de second gradient n'a jusqu'à présent été utilisé que sur des grilles adaptatives [Smo86, GS89]. Cette approche permet de s'affranchir des difficultés liées au manque de raffinement du maillage. Chaque variation de profil est capturée par une fonction de poids ce qui engendre un ajout de points de manière à discrétiser le phénomène en jeu. Par ailleurs les fonctions de lissage du maillage permet de garder une grille dont la croissance est régulière, ceci permet de limiter les problèmes de discrétisation des équations et en partie de réduire la diffusion numérique.

Cependant cette approche a un coût qui est acceptable sur des structures monodimensionnelles stationnaires mais qui peut être prohibitif sur des géométries industrielles à cause du temps nécessaire pour remailler et reprojetter les solutions. Enfin, compte tenu de la taille des systèmes en jeu, il n'est pas possible d'atteindre le même niveau de précision que ce qui a pu être fait dans notre étude monodimensionnelle.

Pour finir notre étude sur les interfaces diffuses de type second gradient et les flammes étirées nous avons donc comparé les résultats obtenus sur des grilles adaptatives à ceux obtenus sur des grilles régulières plus représentatives des besoins des simulations numériques tridimensionnelles sur des configurations complexes. Trois grilles régulières ont été considérées avec une première qui a une taille de maille de  $\Delta_1=0,12 \mu\text{m}$ , une seconde à  $\Delta_2=0,17 \mu\text{m}$  et la troisième à  $\Delta_3=0,25 \mu\text{m}$ .

On a dans un premier temps étudié l'évolution de l'épaisseur de la transition entre l'oxygène dense et l'oxygène léger pour une valeur du paramètre de capillarité de  $\kappa = 10^{-2}\text{g}^{-1}\text{cm}^7\text{s}^{-2}$  sur les quatre grilles. L'épaisseur est calculée à partir des gradients de masse volumique par

$$\delta = \rho_{max} / |\nabla \rho_{max}|. \quad (\text{IV.41})$$

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.42. Tout d'abord à une pression donnée on observe les effets de la diffusion numérique. En effet, plus le maillage est grossier plus l'épaisseur de la transition est grande. Par ailleurs, lors de cette démarche nous avons trouvé pour chaque grille une valeur limite de la pression en dessous de laquelle le calcul ne convergeait plus. En traçant sur le graphique les lignes de niveau correspondant à cinq fois la taille de maille on s'aperçoit que les pressions limites correspondent grossièrement aux pressions pour lesquelles l'épaisseur de la transition correspond à cinq fois la taille de maille des grilles.

Nous avons également réalisé des simulations sur une grille donnée à  $\Delta_2=0,17 \mu\text{m}$  et calculé les profils pour différents paramètres de capillarité. Comme on peut

le voir sur la figure IV.43, la pression limite calculable correspond également à la pression telle que l'épaisseur de la transition est environ égale à cinq fois la taille de maille.

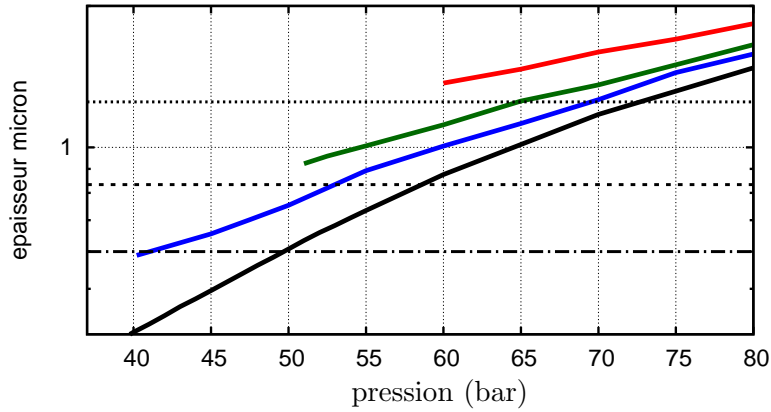


FIGURE IV.42 – Flamme étirée : évolution de l'épaisseur de la couche de la transition à  $\kappa = 0,01$  sur trois grilles régulières  $\Delta_1=0,12 \mu$ , ( $\text{—}$ ),  $\Delta_2=0,17 \mu\text{m}$  ( $\text{—}$ ),  $\Delta_3=0,25 \mu\text{m}$  ( $\text{—}$ ) et sur une grille auto-adaptative ( $\text{—}$ ). Niveaux correspondants à  $5\Delta_1$  ( $\text{.-.}$ ),  $5\Delta_2$  ( $\text{---}$ ) et  $5\Delta_3$  ( $\text{....}$ ).

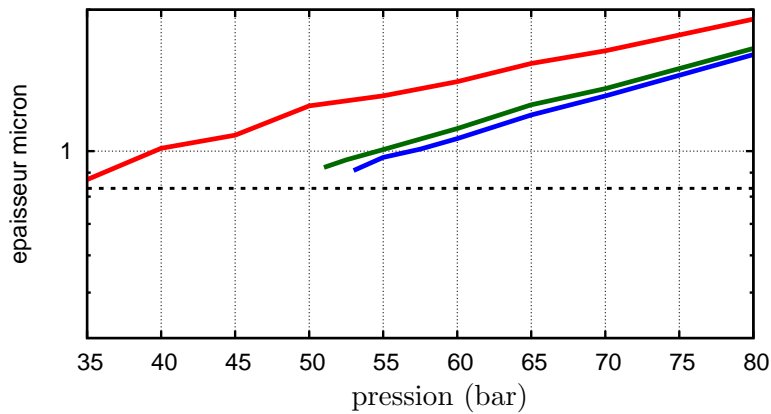


FIGURE IV.43 – Flamme étirée : évolution de l'épaisseur de la couche de la transition sur la grille  $\Delta_2=0,17 \mu\text{m}$  en fonction du paramètre de capillarité  $\kappa=0,0$  ( $\text{—}$ ),  $\kappa=0,01$  ( $\text{—}$ ),  $\kappa=0,1$  ( $\text{—}$ ) et  $5\Delta_2$  ( $\text{.-.}$ ).

On conclut de cette étude en soulignant qu'il est nécessaire d'avoir au moins cinq points pour discrétiser la transition ce qui s'explique par la forme du profil de pression à la traversée. Avec moins de points dans la discrétisation, l'amplitude de la variation de pression ne peut être correctement représentée.

## IV.6 Conclusion

Les flux de diffusion non idéaux et la méthode d'interface diffuse de second gradient ont été utilisés dans le cadre de l'étude d'une structure étirée à faible nombre de Mach. L'utilisation des flux non idéaux a permis de retrouver les phénomènes de rétro-diffusion et de décomposition spinodale associés aux instabilités thermodynamiques. La méthode du second gradient a au contraire un rôle stabilisant en contrebalançant les effets des flux de rétro-diffusion ce qui permet de garder des interfaces de tailles non-nulles et de rendre les problèmes bien posés.

Lors de notre étude, les différentes configurations d'instabilités thermodynamiques mises en avant au chapitre I ont été reproduites : l'interface entre oxygène froid et oxygène chaud, l'instabilité chimique dans un mélange binaire eau-oxygène à des pressions supérieures aux pressions critiques de l'eau et de l'oxygène et enfin l'instabilité thermodynamique dans un mélange binaire eau-oxygène, riche en oxygène et froid au voisinage de la pression critique de l'oxygène. La méthode du second gradient a permis dans toutes ces configurations de traverser de façon continue les instabilités et d'augmenter l'épaisseur de l'interface.

Ces étapes nous ont permis d'identifier les difficultés pouvant apparaître dans le calcul d'une flamme étirée à des pressions subcritiques vis à vis de la pression critique de l'oxygène, en particulier l'explosion des enthalpies spécifiques et la condensation de l'eau. Nous avons pu finalement simuler des flammes étirées sur des gammes de pressions subcritique et supercritique avec un modèle unique. Lorsque la pression augmente, la flamme est moins épaisse et plus chaude tandis qu'on observe l'évolution inverse sur l'épaisseur de transition dense-dilué qui augmente avec la pression. Nos calculs ont également permis de montrer que la zone de transition entre l'oxygène dense et l'oxygène léger avait lieu en amont de la zone de flamme dans une zone où la température de la flamme diffuse mais où les réactions chimiques ne sont que très peu actives.

Cependant la nécessité de représenter la transition dense-dilué de moins d'un micron d'épaisseur sur au moins cinq points est une limitation pour l'application de cette méthode pour des configurations tridimensionnelles de géométries complexes. Cette approche est adaptée à un calcul de flamme DNS où toutes les échelles sont résolues mêmes les plus petites. Mais compte tenu des coûts de calcul, les simulations aux grandes échelles sont pour le moment privilégiées. La flamme est alors très rarement discrétisée par plus de 10 points, or la transition dense-dilué est environ cent fois plus fine sur notre étude de flamme étirée. Cela nous pousse donc à étudier pour ces applications une autre méthode d'interface diffuse, la méthode multifluide qui est moins précise mais plus robuste sur les maillages peu raffinés utilisés dans les simulations aux grandes échelles.





# Méthode d'interface diffuse de type multifluide

---

Nous avons utilisé dans le chapitre précédent une méthode d'interface diffuse de type second gradient pour représenter les transitions dense-dilué de l'oxygène à pression subcritique et supercritique. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à une autre méthode d'interface diffuse de type multifluide. Les modèles multifluides reposent sur la description du système par deux (ou plus) fluides qui peuvent échanger de la masse, de l'énergie et de la quantité de mouvement. Baer et Nunziato [BN86] ont proposé un système à sept équations de transport : deux équations de masse, deux de quantité de mouvement, deux d'énergie et une équation supplémentaire pour le transport de la fraction volumique de chaque phase pour décrire la combustion d'un gaz contenant de fines particules. Cette approche a par la suite été étendue à des cas d'interface liquide vapeur. Dans son implémentation dans des codes de calculs cette approche nécessite des flux spécifiques de manière à contrôler l'évolution des échanges et de la fraction volumique de chaque phase. Ces méthodes multifluides ont été utilisées pour décrire des problèmes très variés, la combustion dans des milieux non homogènes comme la combustion dans des explosifs poreux ou en présence de particules [BN86, KMB<sup>+</sup>01], des sprays de gouttes dans un gaz [Mur03] ou de particules solides [DLM<sup>+</sup>13]. On retrouve également ces méthodes pour l'étude d'interfaces entre fluides compressibles en présence d'une détonation [Abg96, Shy98, SA99] et pour des phénomènes de cavitation [BH05, SPA08, SPB09] et d'ébullition [Fac, LMSN14].

La première partie de ce chapitre est consacrée aux modèles multifluides monovitesse. Nous utilisons la théorie des processus irréversibles pour déterminer la forme des termes de diffusion de chaque fluide et des termes d'échange entre fluides. La seconde partie est dédiée à l'obtention d'un système d'équations avec une fermeture isobare et une fermeture isotherme entre les fluides, qui correspond à l'environnement du code CEDRE dans lequel nous souhaitons implémenter le modèle. Ce modèle est ensuite utilisé pour des calculs de flammes étirées que l'on compare aux résultats obtenus au chapitre IV pour valider l'approche multifluide sur les applications visées. Enfin, la dernière partie de ce chapitre détaille le rapprochement des méthodes

d'interface diffuse multifuide et de type second gradient pour obtenir des modèles multifuide avec une tension de surface.

## V.1 Modèle à six équations étendu aux fluides multiespèces

Les modèles multifuide reposent sur une description de l'état local par deux fluides non miscibles en déséquilibre. La spécificité de ces modèles est de supposer que chacun des fluides peut être présent en n'importe quel point du système. La présence du  $i$ -ème fluide est évaluée par une fraction volumique  $\alpha_i$  qui vaut zéro lorsque le fluide  $i$  est absent et un quand il est le seul présent. Chaque fluide possède sa propre thermodynamique ainsi que son propre système de lois de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie. Les fluides peuvent échanger entre eux de la masse, de l'énergie par un flux de chaleur et de la quantité de mouvement par un phénomène de traînée. On se limitera dans ce chapitre à une description bi-fluide dans un souci de simplicité et de clarté de l'exposé mais cette dernière peut être étendue à  $n$  fluides. Les fluides considérés seront notés 1 et 2 et les variables propres à chaque fluide seront complétées par le numéro du fluide 1 et 2. L'utilisation d'un modèle complet où chaque fluide a sa propre vitesse serait utile pour des applications de phases dispersées de gouttes ou de particules. Mais dans le cadre de la combustion supercritique, afin de capturer les interfaces dense-dilué, on peut supposer que la vitesse est la même dans les deux fluides. Ce cas correspond aussi à un coefficient de relaxation de la traînée infini qui impose l'égalité des vitesses entre les deux fluides. L'évolution du système peut être décrite par un modèle à six équations étendu aux fluides multiespèces.

### V.1.1 Équations de conservation multifuide multiespèces

On se place dans un cadre iso-vitesse qui suffira pour nos applications. La masse volumique moyenne du mélange des deux fluides qu'on notera  $\rho$  est obtenue par

$$\rho = \alpha_1 \rho_1 + \alpha_2 \rho_2 \quad (\text{V.1})$$

où  $\rho_j$  est la masse volumique du fluide  $j$  et  $\alpha_j$  sa fraction volumique. La conservation de la quantité de mouvement du mélange sous l'hypothèse iso-vitesse peut se mettre sous la forme

$$\partial_t(\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) = -\nabla \cdot (\mathbf{\Pi}_1 + \mathbf{\Pi}_2) \quad (\text{V.2})$$

où  $\mathbf{v}$  est la vitesse moyenne,  $\mathbf{\Pi}_j$  est le tenseur symétrique de pression dans le fluide  $j$ . Pour chaque fluide  $j$ , on a une équation de conservation de la masse

$$\partial_t(\alpha_j \rho_j) + \nabla \cdot (\alpha_j \rho_j \mathbf{v}) = \dot{\rho}_j \quad (\text{V.3})$$

où  $\dot{\rho}_j$  est le terme d'échange de masse vers l'autre fluide. La conservation de la masse de l'espèce  $i$  dans le fluide  $j$  peut s'écrire

$$\partial_t(\alpha_j \rho_j Y_{ij}) + \nabla \cdot (\alpha_j \rho_j Y_{ij} \mathbf{v}) = -\nabla \cdot \mathcal{J}_{ij} + M_i \dot{\omega}_{ij} + \rho \dot{Y}_{ij}, \quad 1 \leq i \leq n^e, \quad (\text{V.4})$$

où  $Y_{ij}$  est la fraction massique,  $\mathcal{J}_{ij}$  est le flux de diffusion et  $\dot{\omega}_{ij}$  le taux de production molaire de la  $i$ ème espèce dans la phase  $j$  et  $\rho\dot{Y}_{ij}$  le terme d'échange de l'espèce  $i$  vers l'autre fluide. La conservation de l'énergie totale s'écrit

$$\partial_t \left( \alpha_j \rho_j \left( e_j + \frac{1}{2} |\mathbf{v}|^2 \right) \right) + \nabla \cdot \left( \alpha_j \rho_j \mathbf{v} \left( e_j + \frac{1}{2} |\mathbf{v}|^2 \right) \right) = -\nabla \cdot (\mathbf{Q}_j + \mathbf{\Pi}_j \cdot \mathbf{v}) + \rho \dot{e}_j \quad (\text{V.5})$$

où  $\mathbf{Q}_j$  est le flux total de chaleur dans la phase  $j$  et  $\dot{e}_j$  le terme d'échange d'énergie entre fluides.

Il faut ajouter à ces équations classiques l'équation de transport de la fraction volumique

$$\partial_t \alpha_j + \mathbf{v} \cdot \nabla \alpha_j = \dot{\alpha}_j \quad (\text{V.6})$$

La somme des fractions volumiques est toujours égale à 1 donc en sommant l'équation (V.6) des deux phases on obtient

$$\alpha_1 + \alpha_2 = 1, \quad (\text{V.7})$$

$$\dot{\alpha}_1 + \dot{\alpha}_2 = 0. \quad (\text{V.8})$$

On peut également introduire les fractions massiques des deux phases notées  $Z_1$  et  $Z_2$  qu'on définit comme

$$Z_1 = \frac{\alpha_1 \rho_1}{\alpha_1 \rho_1 + \alpha_2 \rho_2}, \quad (\text{V.9})$$

$$Z_2 = \frac{\alpha_2 \rho_2}{\alpha_1 \rho_1 + \alpha_2 \rho_2}, \quad (\text{V.10})$$

on a alors immédiatement  $Z_1 + Z_2 = 1$ . On introduit également le terme  $\dot{Z}_1$  tel que  $\dot{\rho}_1 = \rho \dot{Z}_1$ . La conservation de la masse, des molécules et de l'énergie du système assure que

$$\dot{Z}_1 + \dot{Z}_2 = 0, \quad (\text{V.11})$$

$$\dot{Y}_{i1} + \dot{Y}_{i2} = 0, \quad 1 \leq i \leq n^e, \quad (\text{V.12})$$

$$\dot{e}_1 + \dot{e}_2 = 0, \quad (\text{V.13})$$

et on notera également que

$$\dot{Z}_j = \sum_{k=1}^{n^e} \dot{Y}_{kj}, \quad i = 1, 2. \quad (\text{V.14})$$

On obtient les équations de conservation du mélange en sommant les équations pour les deux fluides. Les équations du mélange peuvent ainsi s'écrire

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (\text{V.15})$$

$$d_t \alpha_1 = \dot{\alpha}_1, \quad (\text{V.16})$$

$$\rho d_t \mathbf{v} = -\nabla \cdot (\mathbf{\Pi}_1 + \mathbf{\Pi}_2), \quad (\text{V.17})$$

$$\rho d_t e = -\nabla \cdot (\mathbf{Q}_1 + \mathbf{Q}_2) - (\mathbf{\Pi}_1 + \mathbf{\Pi}_2) : \nabla \mathbf{v}, \quad (\text{V.18})$$

où  $e = Z_1 e_1 + Z_2 e_2$ . Pour le premier fluide les équations de bilan s'écrivent

$$\rho d_t Z_1 = + \rho \dot{Z}_1, \quad (\text{V.19})$$

$$\rho Z_1 d_t Y_{i1} = - \nabla \cdot \mathcal{J}_{i1} + \rho \dot{Y}_{i1} - \rho Y_{i1} \dot{Z}_1, \quad 1 \leq i \leq n^e, \quad (\text{V.20})$$

$$\rho Z_1 d_t e_1 = - \nabla \cdot \mathcal{Q}_1 - \mathbf{\Pi}_1 : \nabla \mathbf{v} - \rho e_1 \dot{Z}_1 + \rho \dot{e}_1, \quad (\text{V.21})$$

et pour le second fluide de façon symétrique on trouve

$$\rho d_t Z_2 = - \rho \dot{Z}_1, \quad (\text{V.22})$$

$$\rho Z_2 d_t Y_{i2} = - \nabla \cdot \mathcal{J}_{i2} - \rho \dot{Y}_{i1} + \rho Y_{i2} \dot{Z}_1, \quad 1 \leq i \leq n^e, \quad (\text{V.23})$$

$$\rho Z_2 d_t e_2 = - \nabla \cdot \mathcal{Q}_2 - \mathbf{\Pi}_2 : \nabla \mathbf{v} + \rho e_2 \dot{Z}_1 - \rho \dot{e}_1. \quad (\text{V.24})$$

On peut également remarquer que

$$\alpha_1 d_t \rho_1 = + \rho \dot{Z}_1 - \rho_1 \dot{\alpha}_1 - \rho Z_1 \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (\text{V.25})$$

$$\alpha_2 d_t \rho_2 = - \rho \dot{Z}_1 + \rho_2 \dot{\alpha}_1 - \rho Z_2 \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (\text{V.26})$$

qui découlent de combinaisons des expressions précédentes.

On cherche à déterminer l'expression des différents termes d'échange de masse  $\rho \dot{Z}_j$ , d'espèce  $\rho \dot{Y}_{kj}$  et d'énergie  $\rho \dot{e}_j$  et de fraction volumique  $\dot{\alpha}_j$  à l'aide de la thermodynamique des processus irréversibles en exprimant le taux de production d'entropie du mélange qui doit être positif en accord avec le second principe de la thermodynamique.

### V.1.2 Production d'entropie

L'entropie d'un mélange est donnée par l'expression

$$\mathcal{S} = \alpha_1 \rho_1 s_1 + \alpha_2 \rho_2 s_2 = \rho s \quad (\text{V.27})$$

En utilisant les définitions de la masse volumique moyenne du mélange (V.1) et des fractions massiques de chaque fluide (V.9) et (V.10), on peut exprimer l'entropie massique du mélange comme

$$s = Z_1 s_1 + Z_2 s_2. \quad (\text{V.28})$$

La production d'entropie du mélange peut s'obtenir en différenciant l'expression (V.28). On obtient la variation d'entropie du mélange des deux fluides par

$$\begin{aligned} d_t s = & Z_1 \left( \frac{d_t e_1}{T_1} - \frac{P_1}{T_1 \rho_1^2} d_t \rho_1 - \sum_{k=1}^{n^e} \frac{g_{k1}}{T_1} d_t Y_{k1} \right) \\ & + Z_2 \left( \frac{d_t e_2}{T_2} - \frac{P_2}{T_2 \rho_2^2} d_t \rho_2 - \sum_{k=1}^{n^e} \frac{g_{k2}}{T_2} d_t Y_{k1} \right) + (s_1 - s_2) \dot{Z}_1. \end{aligned} \quad (\text{V.29})$$

En utilisant les lois de conservation (V.19) à (V.26), la variation d'entropie devient :

$$\begin{aligned}
\rho d_t s &= \frac{1}{T_1} \left[ \rho \left( \dot{e}_1 - e_1 \dot{Z}_1 \right) - \nabla \cdot \mathbf{Q}_1 - \mathbf{\Pi}_1 : \nabla \mathbf{v} \right] \\
&+ \frac{1}{T_2} \left[ \rho \left( -\dot{e}_1 + e_2 \dot{Z}_1 \right) - \nabla \cdot \mathbf{Q}_2 - \mathbf{\Pi}_2 : \nabla \mathbf{v} \right] \\
&- \frac{P_1}{T_1 \rho_1} \left[ \rho \dot{Z}_1 - \rho Z_1 \nabla \cdot \mathbf{v} - \rho_1 \dot{\alpha}_1 \right] \\
&- \frac{P_2}{T_2 \rho_2} \left[ -\rho \dot{Z}_1 - \rho Z_2 \nabla \cdot \mathbf{v} + \rho_2 \dot{\alpha}_1 \right] \\
&- \sum_{k=1}^{n^e} \frac{g_{k1}}{T_1} \left( \rho \dot{Y}_{k1} - Y_{k1} \rho \dot{Z}_1 - \nabla \cdot \mathbf{J}_{i1} \right) \\
&- \sum_{k=1}^{n^e} \frac{g_{k2}}{T_2} \left( -\rho \dot{Y}_{k1} + Y_{k1} \rho \dot{Z}_1 - \nabla \cdot \mathbf{J}_{i2} \right) \\
&+ \rho (s_1 - s_2) \dot{Z}_1.
\end{aligned}$$

On peut réécrire le terme de production d'entropie en factorisant d'une part le flux d'entropie  $\mathbf{S}$  et d'autre part le terme de production  $\Delta_s$  qui comprend les termes de flux de diffusion de chaque fluide et les termes d'échange entre fluides. Le flux d'entropie est donné par

$$\mathbf{S} = \frac{1}{T_1} \left( \mathbf{Q}_1 - \sum_{k=1}^{n^e} \mathbf{J}_{k1} g_{k1} \right) + \frac{1}{T_2} \left( \mathbf{Q}_2 - \sum_{k=1}^{n^e} \mathbf{J}_{k2} g_{k2} \right),$$

et le terme de production s'écrit

$$\begin{aligned}
\Delta_s &= +\nabla \mathbf{v} : \left[ \frac{1}{T_1} (-\mathbf{\Pi}_1 + \alpha_1 P_1 \mathbf{I}) + \frac{1}{T_2} (-\mathbf{\Pi}_2 + \alpha_2 P_2 \mathbf{I}) \right] \\
&+ \nabla \left( \frac{1}{T_1} \right) \cdot \mathbf{Q}_1 + \nabla \left( \frac{1}{T_2} \right) \cdot \mathbf{Q}_2 \\
&+ \sum_{k=1}^{n^e} \left[ \nabla \left( -\frac{g_{k1}}{T_1} \right) \cdot \mathbf{J}_{k1} + \nabla \left( -\frac{g_{k2}}{T_2} \right) \cdot \mathbf{J}_{k2} \right] \\
&+ \rho \dot{e}_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \sum_{k=1}^{n^e} \rho \dot{Y}_{k1} \left( \frac{g_{k2}}{T_2} - \frac{g_{k1}}{T_1} \right) + \dot{\alpha}_1 \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right),
\end{aligned} \tag{V.30}$$

où l'on a utilisé la relation

$$e_i - T s_i = \sum_{k=1}^{n^e} Y_{k1} g_{k1}. \tag{V.31}$$

Grâce à la théorie des processus irréversibles [DGM84], nous pouvons exprimer à des constantes près, les différents flux à partir de l'expression de la production d'entropie. Nous regarderons séparément les termes visqueux, les termes thermo-diffusifs et les termes d'échange entre fluides.

### Flux de diffusion de chaque fluide

La formulation des flux de diffusion non idéaux dans un fluide monophasique reste compatible avec le second principe dans le cas multifluide. Ces derniers étant définis à des constantes près, on choisit une formulation telle que si les deux fluides sont identiques les flux de diffusion soient équivalents aux flux monofluides. On définit ainsi les flux de diffusion pour chaque fluide  $j$  par

$$\mathcal{J}_{ij} = \alpha_j \left[ \sum_{k=1}^{n^e} (L_{i,k})_j \nabla \left( -\frac{g_{kj}}{T_j} \right) + (L_{i,e})_j \nabla \left( \frac{1}{T_j} \right) \right], \quad 1 \leq i \leq n^e \quad (\text{V.32})$$

$$\mathcal{Q}_j = \alpha_j \left[ \sum_{k=1}^{n^e} (L_{e,k})_j \nabla \left( -\frac{g_{kj}}{T_j} \right) + (L_{e,e})_j \nabla \left( \frac{1}{T_j} \right) \right], \quad (\text{V.33})$$

$$\Pi_j = \alpha_j [P_j \mathbf{I} - \boldsymbol{\tau}_j], \quad (\text{V.34})$$

où  $\mathbf{L}_j$  est la matrice des coefficients de diffusion d'espèces et de chaleur, appelée matrice de Keizer du fluide  $j$  au chapitre II.

### Termes d'échange entre fluides

De manière à découpler la pression de la température on peut introduire une pression  $P_I$  et une température d'interface  $T_I$ . On peut réécrire

$$\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} = \frac{1}{T_I} (P_1 - P_2) + P_I \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{V.35})$$

dont la solution générale est donnée par

$$\begin{cases} P_I = P_2 + (P_1 - P_2) \gamma, \\ \frac{1}{T_I} = \frac{1}{T_1} + \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \gamma. \end{cases} \quad (\text{V.36})$$

où  $\gamma$  est arbitraire dans l'intervalle  $0 \leq \gamma \leq 1$ . Le choix de  $\gamma$  n'est a priori pas imposé et l'on trouve dans la littérature différentes solutions.

L'introduction de la pression et de la température d'interface permet de réécrire la production d'entropie liée aux échanges dans l'équation (V.30).

$$\Delta_s^{ech} = (\rho \dot{e}_1 + P_I \dot{\alpha}_1) \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \sum_{k=1}^{n^e} \rho \dot{Y}_{k1} \left( \frac{g_{k2}}{T_2} - \frac{g_{k1}}{T_1} \right) + \dot{\alpha}_1 \frac{1}{T_I} (P_1 - P_2) \quad (\text{V.37})$$

On déduit du second principe thermodynamique, par la théorie des processus irréversibles [DGM84], une formulation des termes d'échange

$$\begin{cases} \dot{\alpha}_1 = \frac{K_1}{T_I} (P_1 - P_2), & \text{avec } K_1 \geq 0, \\ \rho \dot{Y}_{k1} = K_{2,i} \left( \frac{g_{k2}}{T_2} - \frac{g_{k1}}{T_1} \right), & \text{avec } K_{2,i} \geq 0, \quad 1 \leq i \leq n^e, \\ \rho \dot{e}_1 = -P_I \dot{\alpha}_1 + K_3 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), & \text{avec } K_3 \geq 0 \end{cases} \quad (\text{V.38})$$

### V.1.3 Équations de conservation

En conclusion de cette étude préliminaire, nous pouvons donner la forme complète des équations de bilan, en utilisant les expressions obtenues pour les termes d'échanges. Les flux de diffusion de chaleur et de diffusion des espèces sont donnés dans les expressions (V.32) et (V.33). Les équations de bilan du mélange sont données par

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (\text{V.39})$$

$$d_t \alpha_1 = \frac{K_1}{T_I} (P_1 - P_2) \quad (\text{V.40})$$

$$\rho d_t \mathbf{v} = -\nabla \cdot (\alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2) + \nabla \cdot (\alpha_1 \boldsymbol{\tau}_1 + \alpha_2 \boldsymbol{\tau}_2), \quad (\text{V.41})$$

$$\rho d_t e = -\nabla \cdot (\boldsymbol{\mathcal{Q}}_1 + \boldsymbol{\mathcal{Q}}_2) - (\alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2) \nabla \cdot \mathbf{v} + (\alpha_1 \boldsymbol{\tau}_1 + \alpha_2 \boldsymbol{\tau}_2) : \nabla \mathbf{v}. \quad (\text{V.42})$$

Les équations concernant le premier fluide peuvent s'écrire

$$\rho d_t Z_1 = -\sum_{k=1}^{n^e} K_{2,k} \left( \frac{g_{k2}}{T_2} - \frac{g_{k1}}{T_1} \right), \quad (\text{V.43})$$

$$\rho d_t Z_1 Y_{i1} = -\nabla \cdot \mathcal{J}_{i1} - K_{2,i} \left( \frac{g_{i2}}{T_2} - \frac{g_{i1}}{T_1} \right), \quad 1 \leq i \leq n^e, \quad (\text{V.44})$$

$$\rho d_t Z_1 e_1 = -\nabla \cdot \boldsymbol{\mathcal{Q}}_1 - \alpha_1 P_1 \nabla \cdot \mathbf{v} + \alpha_1 \boldsymbol{\tau}_1 : \nabla \mathbf{v} - P_I \frac{K_1}{T_I} (P_1 - P_2) + K_3 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (\text{V.45})$$

et pour le second fluide

$$\rho d_t Z_2 = +\sum_{k=1}^{n^e} K_{2,k} \left( \frac{g_{k2}}{T_2} - \frac{g_{k1}}{T_1} \right), \quad (\text{V.46})$$

$$\rho d_t Z_2 Y_{i2} = -\nabla \cdot \mathcal{J}_{i2} + K_{2,i} \left( \frac{g_{i2}}{T_2} - \frac{g_{i1}}{T_1} \right), \quad 1 \leq i \leq n^e, \quad (\text{V.47})$$

$$\rho d_t Z_2 e_2 = -\nabla \cdot \boldsymbol{\mathcal{Q}}_2 - \alpha_2 P_2 \nabla \cdot \mathbf{v} + \alpha_2 \boldsymbol{\tau}_2 : \nabla \mathbf{v} + P_I \frac{K_1}{T_I} (P_1 - P_2) - K_3 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (\text{V.48})$$

On peut noter que certaines équations sont redondantes. Pour la résolution d'un système mono-espèce on pourrait se limiter à six équations, la conservation de masse des deux fluides, de l'énergie des deux fluides, l'équation de conservation de la vitesse et celle d'évolution de la fraction volumique. On peut associer à ce système le jeu de six variables à résoudre  $(\alpha_1, P_1, T_1, P_2, T_2, \mathbf{v})$ . Dans le cas multiespèces, il faut bien sûr ajouter les lois de conservation des espèces dans les deux fluides. Par abus de langage on appelle quand même ce modèle, le modèle à six équations dans le cas multiespèces.



## V.2 Relaxation du modèle à six équations vers un modèle à quatre équations

Il est possible de dériver du système à six équations un modèle à quatre équations en effectuant successivement une relaxation sur les conditions d'équilibre en pression puis en température. Nous allons voir que l'ordre dans lequel les relaxations sont effectuées n'a pas d'impact sur la formulation finale du système à quatre équations. L'analyse de la production d'entropie montre que les effets de diffusion sont décorrélés de la problématique multifluide. Pour simplifier la compréhension des mécanismes de relaxation, on se limitera à l'étude du cas non dissipatif ou Euler, en ne conservant que la composante de pression du tenseur de pression  $\mathbf{\Pi}_j = \alpha_j P_j \mathbf{I}$  et en supprimant les flux de chaleur  $\mathbf{Q}_j = 0$  et de masse  $\mathcal{J}_{ij} = 0$  qui seront réintégrés ensuite. Par ailleurs, pour simplifier encore cette présentation, on se placera dans le cas d'un corps pur.

### V.2.1 Étude asymptotique du modèle à six équations pour une relaxation rapide en pression

On se propose d'étudier ici l'effet d'une relaxation en pression beaucoup plus rapide que les autres phénomènes.

#### Évolution de la différence de pression

On cherche tout d'abord l'équation d'évolution de la pression dans chacun des fluides. A cette fin, l'on considère l'énergie interne du fluide 1 comme une fonction de la masse volumique et de la pression du fluide 1,  $e_1 = e_1(\rho_1, P_1)$ . L'équation (V.45) peut s'exprimer alors :

$$\alpha_1 \rho_1 \left( \left( \frac{\partial e_1}{\partial \rho_1} \right)_{P_1} \frac{d\rho_1}{dt} + \left( \frac{\partial e_1}{\partial P_1} \right)_{\rho_1} \frac{dP_1}{dt} + \frac{P_1}{\rho_1} \nabla \cdot \mathbf{v} \right) = -\rho e_1 \dot{Z}_1 + \rho \dot{e}_1 \quad (\text{V.49})$$

En combinant les équations (V.25), (V.43) et (V.49), on obtient l'équation d'évolution de la pression :

$$\frac{dP_1}{dt} = -\rho_1 \frac{\frac{P_1}{\rho_1^2} - \left( \frac{\partial e_1}{\partial \rho_1} \right)_{P_1}}{\left( \frac{\partial e_1}{\partial P_1} \right)_{\rho_1}} \nabla \cdot \mathbf{v} - \frac{\frac{P_1}{\rho_1^2} - \left( \frac{\partial e_1}{\partial \rho_1} \right)_{P_1}}{\left( \frac{\partial e_1}{\partial P_1} \right)_{\rho_1}} \rho_1 \dot{\alpha}_1 - \frac{e_1 + \rho_1 \left( \frac{\partial e_1}{\partial \rho_1} \right)_{P_1}}{\alpha_1 \rho_1 \left( \frac{\partial e_1}{\partial P_1} \right)_{\rho_1}} \rho \dot{Z}_1 + \frac{K_3 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}{\alpha_1 \rho_1 \left( \frac{\partial e_1}{\partial P_1} \right)_{\rho_1}}. \quad (\text{V.50})$$

En introduisant les vitesses du son

$$c_1^2 = \frac{\frac{P_1}{\rho_1^2} - \left( \frac{\partial e_1}{\partial \rho_1} \right)_{P_1}}{\left( \frac{\partial e_1}{\partial P_1} \right)_{\rho_1}}, \quad c_{I1}^2 = \frac{\frac{P_1}{\rho_1^2} - \left( \frac{\partial e_1}{\partial \rho_1} \right)_{P_1}}{\left( \frac{\partial e_1}{\partial P_1} \right)_{\rho_1}}, \quad (\text{V.51})$$

et le nombre de Gruneisen du fluide 1

$$\Gamma_1 = \frac{1}{\rho_1 \left( \frac{\partial e_1}{\partial P_1} \right)_{\rho_1}}, \quad (\text{V.52})$$

l'équation (V.50) devient

$$\frac{dP_1}{dt} = -\rho_1 c_1^2 \nabla \cdot \mathbf{v} - c_{I1}^2 \frac{\rho_1 \dot{\alpha}_1}{\alpha_1} - (h_1 \Gamma_1 - c_1^2) \frac{\rho \dot{Z}_1}{\alpha_1} + \frac{\Gamma_1}{\alpha_1} K_3 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (\text{V.53})$$

De manière similaire on obtient l'équation d'évolution de la pression pour le fluide 2 :

$$\frac{dP_2}{dt} = -\rho_2 c_2^2 \nabla \cdot \mathbf{v} + c_{I2}^2 \frac{\rho_2 \dot{\alpha}_1}{\alpha_2} + (h_2 \Gamma_2 - c_2^2) \frac{\rho \dot{Z}_1}{\alpha_2} - \frac{\Gamma_2}{\alpha_2} K_3 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (\text{V.54})$$

En soustrayant l'équation (V.54) à l'équation (V.53), on obtient l'équation d'évolution de la différence de pression

$$\begin{aligned} \frac{d(P_1 - P_2)}{dt} = & - \left( \frac{\rho_1 c_{I1}^2}{\alpha_1} + \frac{\rho_2 c_{I2}^2}{\alpha_2} \right) \frac{K_1}{T_I} (P_1 - P_2) - (\rho_1 c_1^2 + \rho_2 c_2^2) \nabla \cdot \mathbf{v}^0 \\ & - \left( \frac{h_1 \Gamma_1 - c_1^2}{\alpha_1} + \frac{h_2 \Gamma_2 - c_2^2}{\alpha_2} \right) \rho \dot{Z}_1 + \left( \frac{\Gamma_1}{\alpha_1} + \frac{\Gamma_2}{\alpha_2} \right) K_3 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \end{aligned} \quad (\text{V.55})$$

Cette dernière possède bien un terme de rappel vers un équilibre en pression avec un temps caractéristique en  $T_I/K_1 \left( \frac{\rho_1 c_{I1}^2}{\alpha_1} + \frac{\rho_2 c_{I2}^2}{\alpha_2} \right)$ . Cette évolution est modifiée par la présence des termes d'échange de masse et de chaleur.

### Relaxation rapide $K_1 \rightarrow \infty$

L'hypothèse de relaxation rapide de la pression peut s'écrire  $K_1 \rightarrow \infty$ . On suppose que chaque grandeur physique peut s'écrire sous la forme  $f = f^0 + 1/K_1 f^1$  où  $f^0$  représente l'état d'équilibre et  $f^1$  la perturbation autour de cet état. Le jeu d'équation concerné par l'étude asymptotique est donc

$$d_t \alpha_1 = \frac{K_1}{T_I} (P_1 - P_2), \quad (\text{V.56})$$

$$\frac{dP_1}{dt} = -\rho_1 c_1^2 \nabla \cdot \mathbf{v} - \frac{c_{I1}^2}{\alpha_1} \rho_1 \frac{K_1}{T_I} (P_1 - P_2) - (h_1 \Gamma_1 - c_1^2) \frac{\rho \dot{Z}_1}{\alpha_1} + \frac{\Gamma_1}{\alpha_1} K_3 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (\text{V.57})$$

$$\frac{dP_2}{dt} = -\rho_2 c_2^2 \nabla \cdot \mathbf{v} + \frac{c_{I2}^2}{\alpha_1} \rho_2 \frac{K_1}{T_I} (P_1 - P_2) + (h_2 \Gamma_2 - c_2^2) \frac{\rho \dot{Z}_1}{\alpha_2} - \frac{\Gamma_2}{\alpha_2} K_3 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (\text{V.58})$$

A l'ordre  $K_1$ , les trois équations se réduisent à  $P_1^0 - P_1^0 = 0$  ce qui implique aussi l'égalité avec la pression d'interface

$$P_1^0 = P_2^0 = P_I^0 = P^0 \quad (\text{V.59})$$

et donc aussi  $c_1^0 = c_{I1}^0 = c_1$  et  $c_{I2}^0 = c_2^0 = c_2$ . Le développement à l'ordre 0 donne le système :

$$d_t \alpha_1^0 = \frac{K_1}{T_I} (P_1^1 - P_2^1) \quad (\text{V.60})$$

$$\frac{dP^0}{dt} = -\rho_1 c_1^2 \nabla \cdot \mathbf{v}^0 - \frac{c_1^2}{\alpha_1} \rho_1 \frac{K_1}{T_I} (P_1^1 - P_2^1) - (h_1 \Gamma_1 - c_1^2) \frac{\rho \dot{Z}_1}{\alpha_1} + \frac{\Gamma_1}{\alpha_1} K_3 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (\text{V.61})$$

$$\frac{dP^0}{dt} = -\rho_2 c_2^2 \nabla \cdot \mathbf{v}^0 + \frac{c_2^2}{\alpha_1} \rho_2 \frac{K_1}{T_I} (P_1^1 - P_2^1) + (h_2 \Gamma_2 - c_2^2) \frac{\rho \dot{Z}_1}{\alpha_2} - \frac{\Gamma_2}{\alpha_2} K_3 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (\text{V.62})$$

En combinant ces trois équations et en définissant

$$K = \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 \rho_2^0 c_2^2 + \alpha_2 \rho_1^0 c_1^2},$$

on obtient une expression de l'évolution de la fraction volumique qui ne fait plus intervenir la pression :

$$\begin{aligned} d_t \alpha_1^0 &= K (\rho_2^0 c_2^2 - \rho_1^0 c_1^2) \nabla \cdot \mathbf{v}^0 + K \left( \frac{\Gamma_1}{\alpha_2} + \frac{\Gamma_2}{\alpha_1} \right) K_3 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ &\quad - K \left( \frac{c_2^2}{\alpha_2} + \frac{c_1^2}{\alpha_1} - \frac{\Gamma_1 h_1}{\alpha_1} - \frac{\Gamma_2 h_2}{\alpha_2} \right) K_2 \left( \frac{g_2}{T_2} - \frac{g_1}{T_1} \right) \end{aligned} \quad (\text{V.63})$$

En injectant cette définition dans les équations (V.45) et (V.48) on obtient un nouveau système

$$\rho d_t \mathbf{v} = -\nabla (\alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2), \quad (\text{V.64})$$

$$d_t \rho Z_1 = -K_2 \left( \frac{g_2}{T_2} - \frac{g_1}{T_1} \right), \quad (\text{V.65})$$

$$d_t \rho Z_2 = +K_2 \left( \frac{g_2}{T_2} - \frac{g_1}{T_1} \right), \quad (\text{V.66})$$

$$\begin{aligned} \rho d_t Z_1 e_1 &= + \left[ 1 - K P_I \left( \frac{\Gamma_1}{\alpha_2} + \frac{\Gamma_2}{\alpha_1} \right) \right] K_3 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ &\quad - K P_I \left( \frac{c_2^2}{\alpha_2} + \frac{c_1^2}{\alpha_1} - \frac{\Gamma_1 h_1}{\alpha_1} - \frac{\Gamma_2 h_2}{\alpha_2} \right) K_2 \left( \frac{g_1}{T_1} - \frac{g_2}{T_2} \right) \\ &\quad - [\alpha_1 P_1 + P_I K (\rho_2^0 c_2^2 - \rho_1^0 c_1^2)] \nabla \cdot \mathbf{v}, \end{aligned} \quad (\text{V.67})$$

$$\begin{aligned} \rho d_t Z_2 e_2 &= - \left[ 1 - K P_I \left( \frac{\Gamma_1}{\alpha_2} + \frac{\Gamma_2}{\alpha_1} \right) \right] K_3 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ &\quad + K P_I \left( \frac{c_2^2}{\alpha_2} + \frac{c_1^2}{\alpha_1} - \frac{\Gamma_1 h_1}{\alpha_1} - \frac{\Gamma_2 h_2}{\alpha_2} \right) K_2 \left( \frac{g_1}{T_1} - \frac{g_2}{T_2} \right) \\ &\quad - [\alpha_2 P_2 - P_I K (\rho_2^0 c_2^2 - \rho_1^0 c_1^2)] \nabla \cdot \mathbf{v}. \end{aligned} \quad (\text{V.68})$$

### Modèle à cinq équations avec fermeture isobare

En combinant les équations (V.67) et (V.68) on obtient un système à cinq équations avec une fermeture isobare  $P_1 = P_2 = P$ .

$$d_t \alpha_1^0 = K (\rho_2^0 c_2^2 - \rho_1^0 c_1^2) \nabla \cdot \mathbf{v}^0 + K \left( \frac{\Gamma_1}{\alpha_2} + \frac{\Gamma_2}{\alpha_1} \right) K_3 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) - K \left( \frac{c_2^2}{\alpha_2} + \frac{c_1^2}{\alpha_1} - \frac{\Gamma_1 h_1}{\alpha_1} - \frac{\Gamma_2 h_2}{\alpha_2} \right) K_2 \left( \frac{g_2}{T_2} - \frac{g_1}{T_1} \right) \quad (\text{V.69})$$

$$\partial_t(\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) = - \nabla P, \quad (\text{V.70})$$

$$\partial_t(\rho Z_1) + \nabla \cdot (\rho Z_1 \mathbf{v}) = - K_2 \left( \frac{g_2}{T_2} - \frac{g_1}{T_1} \right), \quad (\text{V.71})$$

$$\partial_t(\rho Z_2) + \nabla \cdot (\rho Z_2 \mathbf{v}) = + K_2 \left( \frac{g_2}{T_2} - \frac{g_1}{T_1} \right), \quad (\text{V.72})$$

$$\partial_t(\rho e) + \nabla \cdot (\rho e \mathbf{v}) = - P \nabla \cdot \mathbf{v}. \quad (\text{V.73})$$

où l'énergie massique globale est définie comme  $e = Z_2 e_2 + Z_1 e_1$ . Allaire et al [ACK02] ont montré que ce système était bien posé.

### V.2.2 Étude asymptotique du modèle à six équations pour une relaxation rapide en température

Il est possible de réaliser une étude similaire pour étudier la relaxation due au flux de chaleur  $K_3(1/T_1 - 1/T_2)$ .

#### Évolution de l'écart de températures

En écrivant l'énergie comme une fonction de la masse volumique et de la température  $e_1 = e_1(\rho_1, T_1)$ , l'équation (V.45) peut s'exprimer par

$$\alpha_1 \rho_1 \left( \frac{\partial e_1}{\partial T_1} \right)_{\rho_1} \frac{dT_1}{dt} = - \rho_1 \left( \frac{\partial e_1}{\partial \rho_1} \right)_{T_1} \left( \rho \dot{Z}_1 - \alpha_1 \rho_1 \nabla \cdot \mathbf{v} - \rho_1 \dot{\alpha}_1 \right) - \rho e_1 \dot{Z}_1 + \rho \dot{e}_1 - \alpha_1 P_1 \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (\text{V.74})$$

En combinant les équations (V.43) et (V.74) on obtient l'équation d'évolution de la température :

$$\frac{dT_1}{dt} = - \rho_1 \frac{\frac{P_1}{\rho_1^2} - \left( \frac{\partial e_1}{\partial \rho_1} \right)_{T_1}}{c_{v1}} \nabla \cdot \mathbf{v} - \frac{\frac{P_1}{\rho_1^2} - \left( \frac{\partial e_1}{\partial \rho_1} \right)_{T_1}}{c_{v1}} \frac{\rho_1 \dot{\alpha}_1}{\alpha_1} - \frac{e_1 + \rho_1 \left( \frac{\partial e_1}{\partial \rho_1} \right)_{T_1}}{\alpha_1 \rho_1 c_{v1}} \rho \dot{Z}_1 + \frac{K_3 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}{\alpha_1 \rho_1 c_{v1}}, \quad (\text{V.75})$$

de laquelle on déduit l'équation d'évolution de l'écart de température entre les deux fluides

$$\begin{aligned}
 \frac{d(T_1 - T_2)}{dt} = & + \left( \frac{1}{\alpha_1 \rho_1 c_{v1}} + \frac{1}{\alpha_2 \rho_2 c_{v2}} \right) K_3 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\
 & - \left( \rho_1 \frac{\frac{P_1}{\rho_1^2} - \left( \frac{\partial e_1}{\partial \rho_1} \right)_{T_1}}{c_{v1}} - \rho_2 \frac{\frac{P_2}{\rho_2^2} - \left( \frac{\partial e_2}{\partial \rho_2} \right)_{T_2}}{c_{v2}} \right) \nabla \cdot \mathbf{v} \\
 & - \left( \frac{\frac{P_1}{\rho_1^2} - \left( \frac{\partial e_1}{\partial \rho_1} \right)_{T_1}}{c_{v1}} \frac{\rho_1}{\alpha_1} + \frac{\frac{P_2}{\rho_2^2} - \left( \frac{\partial e_2}{\partial \rho_2} \right)_{T_2}}{c_{v2}} \frac{\rho_2}{\alpha_2} \right) \dot{\alpha}_1 \\
 & - \left( \frac{e_1 + \rho_1 \left( \frac{\partial e_1}{\partial \rho_1} \right)_{T_1}}{\alpha_1 \rho_1 c_{v1}} + \frac{e_2 + \rho_2 \left( \frac{\partial e_2}{\partial \rho_2} \right)_{T_2}}{\alpha_2 \rho_2 c_{v2}} \right) \rho \dot{Z}_1.
 \end{aligned} \tag{V.76}$$

Le terme d'échange de chaleur agit bien comme un terme de relaxation vers l'équilibre en température. On ne peut cependant rien dire a priori des autres termes.

### Relaxation rapide $K_3 \rightarrow \infty$

Si la constante  $K_3$  est plus grande que les autres grandeurs alors comme pour la relaxation rapide en pression on peut écrire à l'ordre  $K_3$

$$T_1^0 = T_2^0 \tag{V.77}$$

tandis qu'à l'ordre 0 on obtient l'expression du flux de chaleur

$$\begin{aligned}
 \left( \frac{1}{\alpha_1 \rho_1 c_{v1}} + \frac{1}{\alpha_2 \rho_2 c_{v2}} \right) K_3 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = & \left( \rho_1 \frac{\frac{P_1}{\rho_1^2} - \left( \frac{\partial e_1}{\partial \rho_1} \right)_{T_1}}{c_{v1}} - \rho_2 \frac{\frac{P_2}{\rho_2^2} - \left( \frac{\partial e_2}{\partial \rho_2} \right)_{T_2}}{c_{v2}} \right) \nabla \cdot \mathbf{v} \\
 & + \left( \frac{\frac{P_1}{\rho_1^2} - \left( \frac{\partial e_1}{\partial \rho_1} \right)_{T_1}}{c_{v1}} \frac{\rho_1}{\alpha_1} + \frac{\frac{P_2}{\rho_2^2} - \left( \frac{\partial e_2}{\partial \rho_2} \right)_{T_2}}{c_{v2}} \frac{\rho_2}{\alpha_2} \right) \dot{\alpha}_1 \\
 & + \left( \frac{e_1 + \rho_1 \left( \frac{\partial e_1}{\partial \rho_1} \right)_{T_1}}{\alpha_1 \rho_1 c_{v1}} + \frac{e_2 + \rho_2 \left( \frac{\partial e_2}{\partial \rho_2} \right)_{T_2}}{\alpha_2 \rho_2 c_{v2}} \right) \rho \dot{Z}_1
 \end{aligned}$$

### Modèle à cinq équations avec fermeture isotherme

Comme pour la relaxation en pression, il est possible d'utiliser l'égalité des températures pour réduire le nombre d'équations du système. On obtient un système

à cinq équations avec une fermeture isotherme  $T_1 = T_2$ .

$$d_t \alpha_1^0 = \frac{K_1}{T_I} (P_1 - P_2) , \quad (\text{V.78})$$

$$\partial_t(\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) = -\nabla(\alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2) , \quad (\text{V.79})$$

$$\partial_t(\rho Z_1) + \nabla \cdot (\rho Z_1 \mathbf{v}) = -K_2 \left( \frac{g_2}{T} - \frac{g_1}{T} \right) , \quad (\text{V.80})$$

$$\partial_t(\rho Z_2) + \nabla \cdot (\rho Z_2 \mathbf{v}) = +K_2 \left( \frac{g_2}{T} - \frac{g_1}{T} \right) , \quad (\text{V.81})$$

$$\partial_t(\rho e) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} e) = -(\alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2) \nabla \cdot \mathbf{v} . \quad (\text{V.82})$$

où l'énergie massique globale est définie comme  $e = Z_2 e_2 + Z_1 e_1$ . Allaire et al [ACK02] ont également montré que ce système était bien posé.

### V.2.3 Le modèle à quatre équations : Relaxation en pression et température

Lorsque l'on fait l'hypothèse d'une relaxation rapide en température,  $K_3 \rightarrow \infty$ , dans le système à cinq équations à fermeture isobare, l'équation d'évolution de la fraction volumique de mélange (V.69) donne à l'ordre  $K_3$  l'égalité des températures de chaque fluide  $T_1 = T_2 = T$ . On obtient ainsi un système à quatre équations avec une fermeture isobare et isotherme.

$$\partial_t(\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) = -\nabla P , \quad (\text{V.83})$$

$$\partial_t(\rho Z_1) + \nabla \cdot (\rho Z_1 \mathbf{v}) = -\frac{K_2}{T} (g_2 - g_1) , \quad (\text{V.84})$$

$$\partial_t(\rho Z_2) + \nabla \cdot (\rho Z_2 \mathbf{v}) = +\frac{K_2}{T} (g_2 - g_1) , \quad (\text{V.85})$$

$$\partial_t(\rho e) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} e) = -P \nabla \cdot \mathbf{v} , \quad (\text{V.86})$$

avec  $1/\rho = Z_1/\rho_1 + Z_2/\rho_2$  et  $e = (Z_1 \rho_1 e_1 + Z_2 \rho_2 e_2)/\rho$ . Par ailleurs le système est clos par les relations d'équilibre  $P_1 = P_2 = P$  et  $T_1 = T_2 = T$ . Nous conservons uniquement le terme de relaxation chimique  $g_2 - g_1$ .

De la même façon si l'on fait une relaxation infiniment rapide de la pression,  $K_1 \rightarrow \infty$ , dans le système à cinq équations avec une fermeture isotherme, l'équation d'évolution de la fraction volumique de mélange (V.78) donne à l'ordre  $K_1$  l'égalité des pressions de chaque fluide  $P_1 = P_2 = P$ . On obtient alors un système à quatre équations à fermeture isobare et isotherme qui est identique à celui des équations (V.83) à (V.86).

Les relaxations successives peuvent être résumées sur la figure V.1. Le résultat final est indépendant du chemin choisi, il conduit à une égalité des pressions des deux fluides et une égalité des températures. Le système à quatre équations est équivalent à l'approche proposée par Barberon [BH05] qui travaille sur le système  $(\rho, e, \mathbf{v}, Z_1)$ . Il serait possible d'aller encore plus loin dans la relaxation pour finalement imposer

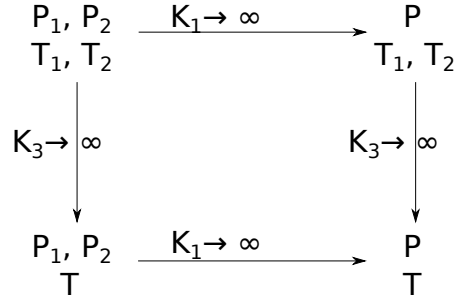


FIGURE V.1 – Résumé des relaxations en pression et en température

un équilibre thermo-mécanique complet entre les deux fluides en faisant  $K_2 \rightarrow \infty$ . Le système se ramène alors à trois équations sur  $(\rho, e, \mathbf{v})$  définissant un système bien posé à condition d'avoir une équation d'état dédiée à la transition liquide-vapeur [AFK07, Fac].

#### V.2.4 Le modèle à quatre équations multiespèces avec diffusion non idéale

La démarche de l'étude asymptotique,  $K_1 \rightarrow \infty$  et  $K_3 \rightarrow \infty$ , reste la même dans le cas multiespèces avec les termes de diffusion. Le système complet en multiespèces avec les flux de diffusion correspondants est alors composé des équations de conservation de la quantité de mouvement, de la conservation de la masse et des espèces dans les deux fluides et de la conservation de l'énergie totale

$$\partial_t(\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) = -\nabla \cdot \Pi \quad (\text{V.87})$$

$$\partial_t(\alpha_1 \rho_1) + \nabla \cdot (\alpha_1 \rho_1 \mathbf{v}) = -\sum_{k=1}^{n^e} \frac{K_{2,k}}{T} (g_{k2} - g_{k1}), \quad (\text{V.88})$$

$$\partial_t(\alpha_1 \rho_1 Y_{i1}) + \nabla \cdot (\alpha_1 \rho_1 Y_{i1} \mathbf{v}) = -\nabla \cdot \mathcal{J}_{i1} + M_i \dot{\omega}_{i1} - \frac{K_{2,i}}{T} (g_{i2} - g_{i1}), \quad 1 \leq i \leq n^e, \quad (\text{V.89})$$

$$\partial_t(\alpha_2 \rho_2) + \nabla \cdot (\alpha_2 \rho_2 \mathbf{v}) = +\sum_{k=1}^{n^e} \frac{K_{2,k}}{T} (g_{k2} - g_{k1}), \quad (\text{V.90})$$

$$\partial_t(\alpha_2 \rho_2 Y_{i2}) + \nabla \cdot (\alpha_2 \rho_2 Y_{i2} \mathbf{v}) = -\nabla \cdot \mathcal{J}_{i2} + M_i \dot{\omega}_{i2} + \frac{K_{2,i}}{T} (g_{i2} - g_{i1}), \quad 1 \leq i \leq n^e, \quad (\text{V.91})$$

$$\partial_t(\rho E) + \nabla \cdot (\rho E \mathbf{v}) = -\nabla \cdot (\mathcal{Q}_1 + \mathcal{Q}_2 + \Pi \cdot \mathbf{v}). \quad (\text{V.92})$$

avec  $\rho = \alpha_1 \rho_1 + \alpha_2 \rho_2$  et  $E = (\alpha_1 \rho_1 E_1 + \alpha_2 \rho_2 E)/\rho$ . Ce système est fermé par les relations d'équilibre  $P_1 = P_2 = P$  et  $T_1 = T_2 = T$ . Les flux de diffusion non idéaux de chaque fluide correspondent aux flux non idéaux des fluides seuls pondérés par

leur fraction volumique et sont donc donnés pour chaque fluide  $j$  par

$$\mathcal{J}_{ij} = \alpha_j \left[ \sum_{k=1}^{n^e} L_{i,kj} \nabla \left( -\frac{g_{kj}}{T} \right) + L_{i,ej} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \right], \quad 1 \leq i \leq n^e \quad (\text{V.93})$$

$$\mathcal{Q}_j = \alpha_j \left[ \sum_{k=1}^{n^e} L_{e,kj} \nabla \left( -\frac{g_{kj}}{T} \right) + L_{e,ej} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \right], \quad (\text{V.94})$$

les coefficients  $L_{i,kj}$   $1 \leq i, k \leq n^e$  sont les coefficients de la matrice de Keizer des fluides purs  $j = 1, 2$ . Le tenseur symétrique de pression du mélange est donné par

$$\mathbf{\Pi} = P\mathbf{I} - \left( \hat{\kappa} - \frac{2}{3}\eta \right) \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbf{I} - \eta (\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^t), \quad (\text{V.95})$$

avec les viscosités du mélange calculées par une moyenne des viscosités de chacune des phases pondérée par les fractions volumiques .

Les taux de production chimique pour les espèces associées aux schémas réactionnels dans les deux fluides (potentiellement différents)

$$\sum_{i=1}^{n^e} \nu_{ik}^d \mathfrak{M}_i \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{n^e} \nu_{ik}^r \mathfrak{M}_i, \quad 1 \leq k \leq n^r \quad (\text{V.96})$$

sont également pondérés par les fractions volumiques et sont donc donnés par

$$\dot{\omega}_{ij} \alpha_j \sum_{k=1}^{n^r} (\nu_{ik}^d - \nu_{ik}^r) \mathcal{K}_k \left[ \exp \left( \sum_{l=1}^{n^e} \nu_{lk}^d \frac{M_l g_l}{RT} \right) - \exp \left( \sum_{l=1}^{n^e} \nu_{lk}^r \frac{M_l g_l}{RT} \right) \right]. \quad (\text{V.97})$$

## V.3 Flamme étirée multifluide

De manière à valider l'approche multifluide dans l'optique d'un calcul aux grandes échelles sur des géométries complexes, nous avons calculé des structures de flammes étirées supercritiques à faible nombre de Mach avec ce modèle d'interface diffuse afin de les comparer aux résultats obtenus au chapitre précédent.

### V.3.1 Équations de conservation d'une flamme étirée multifluide

On considère une structure de flamme étirée de direction normale à la flamme  $\zeta$  et de direction transverse  $\xi$ . On cherche une solution stationnaire du problème sous la forme :

$$\begin{aligned} P &= P_0 - J \frac{\xi^2}{2} + \tilde{P}_\zeta(\zeta), & T &= T(\zeta), \\ v_\xi &= \xi \hat{v}_\xi(\zeta), & v_\zeta &= v_\zeta(\zeta), \\ \rho_1 &= \rho_1(\zeta), & Y_{i1} &= Y_{i1}(\zeta), \quad 1 \leq i \leq n^e, \\ \rho_2 &= \rho_2(\zeta), & Y_{i2} &= Y_{i2}(\zeta), \quad 1 \leq i \leq n^e. \end{aligned}$$



L'équation de conservation de la masse totale du mélange est

$$\rho \hat{v}_\xi(\zeta) + \partial_\zeta(\rho v_\zeta) = 0, \quad (\text{V.98})$$

où la masse volumique du mélange est donnée par  $\rho = \alpha_1 \rho_1 + \alpha_2 \rho_2$ . L'équation de conservation de quantité de mouvement normale est remplacée dans le cadre de bas-Mach par la condition d'uniformité de la pression d'ordre zéro

$$P^0 = P^\infty. \quad (\text{V.99})$$

L'équation transverse est sous la forme

$$\rho v_\zeta \partial_\zeta \tilde{v}_\xi = \varepsilon (\rho^{up} - \rho \tilde{v}_\xi^2) + \partial_\zeta(\mu \partial_\zeta \tilde{v}_\xi). \quad (\text{V.100})$$

L'équation de conservation de la masse pour le fluide 1 est

$$\rho v_\zeta \partial_\zeta Z_1 = - \sum_{k=1}^{n^e} \frac{K_{2,k}}{T} (g_{k2} - g_{k1}) \quad (\text{V.101})$$

et l'équation de transport des espèces  $i$ ,  $1 \leq i \leq n^e$

$$\rho v_\zeta \partial_\zeta Z_1 Y_{i1} = M_i \dot{\omega}_{i1} - \partial_\zeta \mathcal{J}_{i1,\zeta} - \frac{K_{2,i}}{T} (g_{i2} - g_{i1}) \quad (\text{V.102})$$

L'équation de conservation de la masse pour le fluide 2 est

$$\rho v_\zeta \partial_\zeta Z_2 = + \sum_{k=1}^{n^e} \frac{K_{2,k}}{T} (g_{k2} - g_{k1}) \quad (\text{V.103})$$

et l'équation de transport des espèces  $i$ ,  $1 \leq i \leq n^e$

$$\rho v_\zeta \partial_\zeta Z_2 Y_{i2} = M_i \dot{\omega}_{i2} - \partial_\zeta \mathcal{J}_{i2,\zeta} + \frac{K_{2,i}}{T} (g_{i2} - g_{i1}) \quad (\text{V.104})$$

Les composantes visqueuses et de pression sont négligées dans l'équation bilan de l'énergie en accord avec le bas-Mach. L'équation de l'énergie totale peut être remplacée par une équation sur l'enthalpie totale qui est donnée par

$$\rho v_\zeta \partial_\zeta h = -\partial_\zeta \mathcal{Q}_\zeta - \xi^2 \hat{v}_\xi J + v_\zeta \partial_\zeta P_\zeta^0 \quad (\text{V.105})$$

où l'enthalpie du mélange  $h$  est définie comme  $h = Z_1 h_1 + Z_2 h_2$ .

### V.3.2 Conditions aux limites

Nous ajoutons à ce système d'équations le jeu de conditions aux limites suivant :

$$\begin{aligned} T(+\infty) &= T^+, & T(-\infty) &= T^- \\ Y_{i1}(+\infty) &= Y_{i1}^+, & Y_{i1}(-\infty) &= Y_{i1}^-, \quad 1 \leq i \leq n^e \\ Y_{i2}(+\infty) &= Y_{i2}^+, & Y_{i2}(-\infty) &= Y_{i2}^-, \quad 1 \leq i \leq n^e \\ \tilde{v}_\xi(+\infty) &= 1, & \tilde{v}_\xi(-\infty) &= \sqrt{\frac{\rho^+}{\rho^-}} \end{aligned}$$

Par ailleurs, nous imposons que le point d'arrêt soit à l'origine de l'axe longitudinal. Autrement dit, la vitesse longitudinale est nulle à l'abscisse  $x = 0$  *i.e.*

$$\tilde{v}_\xi(0) = 0 \quad (\text{V.106})$$

### V.3.3 Choix des deux fluides en présence

Nous souhaitons réaliser un calcul de flamme étirée multifluide supercritique qui soit comparable avec nos solutions obtenues avec la méthode du second gradient. Il s'agit d'une structure entre un flux d'oxygène froid à une température  $T = 100$  K et un flux d'hydrogène à une température de  $T = 300$  K. Le choix des fluides en régime supercritique n'est pas immédiat. A la différence du régime subcritique, il n'existe pas physiquement deux phases où nous aurions un liquide et un gaz. Il nous faut donc définir de façon judicieuse les deux fluides. Les simulations réalisées nous apportent de précieuses informations sur la structure de la flamme. Nous souhaitons

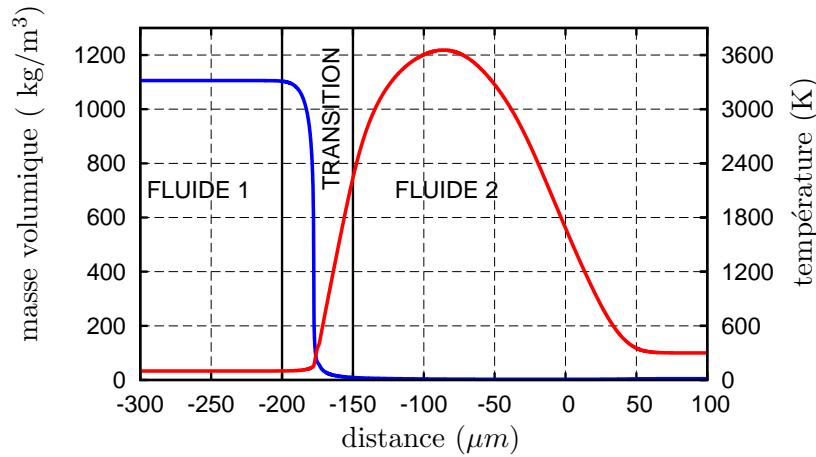


FIGURE V.2 – Schéma de principe du multifluide : profil de masse volumique (—) et de température (—).

utiliser la méthode multifluide pour représenter la zone où l'oxygène est froid dans le premier fluide et la zone de flamme dans le second fluide comme présenté sur la figure V.2. La zone de transition entre les deux fluides correspondant à la zone de transition entre l'oxygène dense et l'oxygène léger.

#### Oxygène froid

Les calculs de flammes étirées réalisés précédemment nous apprennent également que dans la zone où l'oxygène est froid les autres espèces se trouvent sous forme de traces. Par conséquent nous imposons la composition de cette phase de manière à avoir de l'oxygène pur et éviter les instabilités numériques qui pourrait être dues à ces traces négligeables. Le fluide est donc évidemment non réactif.

#### Gaz chauds

De l'autre côté de la zone de transition nous trouvons un mélange gazeux composé des espèces  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nous employons le schéma réaction de  $\ddot{\text{O}}$  Conaire *et al.* [OCCS<sup>+</sup>04] pour la combustion de l'oxygène et de l'hydrogène, donné dans la table IV.6 .

### V.3.4 Choix des thermodynamiques

Une fois les deux fluides choisis, il reste à leur donner une thermodynamique. Ce qui nous a poussé vers les modèles d'interface diffuse, ce sont les non-linéarités des grandeurs thermodynamiques au voisinage du point critique lorsqu'on utilise une loi d'état cubique. Nous souhaitons ici utiliser le potentiel du multifluide pour modéliser chaque fluide par une thermodynamique qui justement ne présentent pas de forte non-linéarités. Par ailleurs, le choix des thermodynamiques dans chaque phase doit être cohérent avec la définition des flux d'échange définis à partir des potentiels chimiques. Ensuite, les thermodynamiques doivent être valides sur l'ensemble du domaine et en particulier sur toute la gamme de température. Enfin, nous souhaitons que ce modèle soit transposable au code de calcul CEDRE utilisé pour nos simulations aux grandes échelles. Des solutions existent pour les interfaces liquide/vapeur en s'appuyant sur des modélisations "Stiffened gaz" dont les coefficients sont évalués à partir de grandeurs telles que les pressions et températures de saturation ou la chaleur latente [LMMS04]. Cependant la transition aux fluides supercritiques pour lesquelles ces grandeurs ne sont plus définies n'est pas immédiate.

#### Nouvelle définition des termes d'échange

La solution complète de ce problème est complexe et sort du cadre de cette thèse. Nous avons utilisé une première approche en modélisant les termes d'échange de masse entre espèces de manière à s'affranchir de la contrainte sur la forme des potentiels chimiques.

Compte tenu des espèces présentes, seul le terme d'échange entre l'oxygène du fluide 1 et l'oxygène du fluide 2 est non nul. Nous avons donc introduit une "réaction chimique" :



associée à une loi analogue à une loi d'Arrhenius dont la constante d'équilibre  $K_\star$  est seulement fonction de la température  $T$ , d'une température de référence  $T_{ref}$  et d'un paramètre de forme  $\beta$  selon la loi

$$K_\star = \left( \frac{T}{T_{ref}} \right)^{2\beta}. \quad (\text{V.108})$$

Cette loi s'applique aux fractions massiques relatives d'oxygène

$$Y'_{\text{O}_{21}} = \frac{Z_1}{Z_1 + Z_2 Y_{\text{O}_{22}}}, \quad (\text{V.109})$$

$$Y'_{\text{O}_{22}} = \frac{Z_2 Y_{\text{O}_{22}}}{Z_1 + Z_2 Y_{\text{O}_{22}}}, \quad (\text{V.110})$$

de sorte qu'à l'équilibre

$$\frac{Y'_{\text{O}_{22}}}{Y'_{\text{O}_{21}}} = K_\star. \quad (\text{V.111})$$

Les taux de réaction direct  $\dot{\omega}^d$  et de retour  $\dot{\omega}^r$  sont de la forme

$$\dot{\omega}^d = k_{\star} \left( \frac{T}{T_{ref}} \right)^{\beta} Y'_{O_{21}}, \quad (V.112)$$

$$\dot{\omega}^r = k_{\star} \left( \frac{T}{T_{ref}} \right)^{-\beta} Y'_{O_{22}}, \quad (V.113)$$

où  $k_{\star}$  représente la vitesse de la réaction chimique. Dans le cas où  $k_{\star} \rightarrow \infty$  l'équilibre est forcé et on a alors

$$Y'_{O_{21}} = \frac{1}{1 + K_{\star}} = \frac{T_{ref}^{2\beta}}{T_{ref}^{2\beta} + T^{2\beta}}, \quad (V.114)$$

$$Y'_{O_{22}} = \frac{K_{\star}}{1 + K_{\star}} = \frac{T^{2\beta}}{T_{ref}^{2\beta} + T^{2\beta}}, \quad (V.115)$$

### Choix des thermodynamiques

Lorsque le fluide 2 est présent majoritairement, les températures sont supérieures à 300 K d'après les calculs effectués au chapitre IV. Pour des températures supérieures à 300 K et sur la gamme de pression que l'on considère dans les moteurs cryotechniques, la modélisation des gaz parfaits est bien adaptée. De plus, en prévision des simulations aux grandes échelles, la loi d'état du gaz parfait offre un avantage certain au niveau des coûts de calcul. Le fluide 2 est donc représenté par un gaz parfait.

La difficulté est donc portée sur le choix de la thermodynamique pour représenter le fluide 1 correspondant à de l'oxygène dense. Aux faibles températures on souhaite que le modèle dégénère vers le modèle SRK qui a fait ses preuves et aux grandes températures on souhaite que la densité reste forte de manière à créer virtuellement un oxygène dense métastable. Pour cela, nous avons modifié la densité et l'enthalpie obtenue avec l'équation cubique SRK pour le fluide 1 par

$$\rho_1(T, P) = \rho^{SRK}(\phi(T), P), \quad (V.116)$$

$$h_1(T, P) = h^{SRK}(\phi(T), P), \quad (V.117)$$

où la fonction  $\phi$  est  $\mathcal{C}^1$  définie par

$$\begin{cases} \phi(T) = T, & \text{si } 0 \leq T \leq T^a, \\ \phi(T) = T^b - (T^b - T^a) \exp\left(-\frac{T - T^a}{T^b - T^a}\right), & \text{sinon.} \end{cases} \quad (V.118)$$

Un exemple de fonction  $\phi$  est donné sur la figure V.3 avec les constantes  $T^a = 110$  K et  $T^b = 130$  K.

On obtient la densité du mélange à l'équilibre par

$$\frac{1}{\rho_{mélange}} = \frac{1}{(1 + K_{\star})\rho_1} + \frac{K_{\star}}{(1 + K_{\star})\rho_2}. \quad (V.119)$$

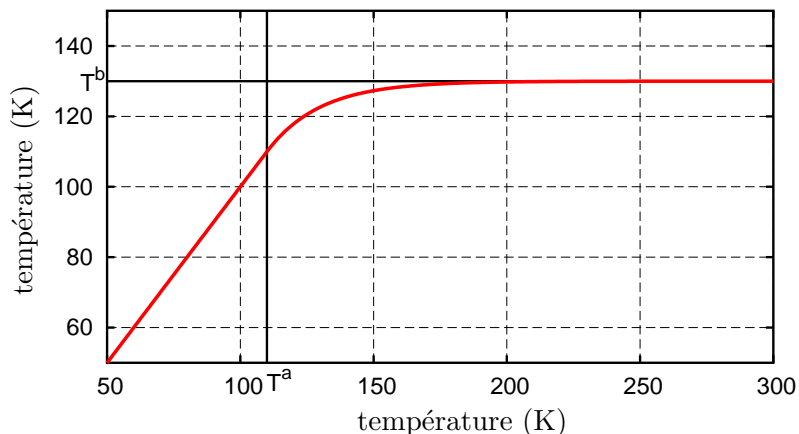


FIGURE V.3 – Exemple de fonction  $\phi$  avec  $T^a = 110$  K et  $T^b = 130$  K.

La figure V.2 présente la densité du mélange à l'équilibre obtenue à partir d'une modélisation gaz parfait pour le fluide 2 et d'une modélisation SRK modifiée pour le fluide 1 avec  $\beta = 3$ ,  $T_{ref} = 200$  K  $T^a = 110$  K et  $T^b = 130$  K. On peut également la comparer aux données du NIST et à la densité SRK.

Les premiers avantages de la méthode multifluide apparaissent sur la figure V.4. Conformément au cahier des charges les densités des deux fluides ne présentent pas de variation brutale de la densité avec la température et par le biais des différentes constantes, il est possible d'obtenir une densité du mélange à l'équilibre plus régulière dans la zone de transition et qui recolle aux données du NIST à l'extérieur de cette zone.

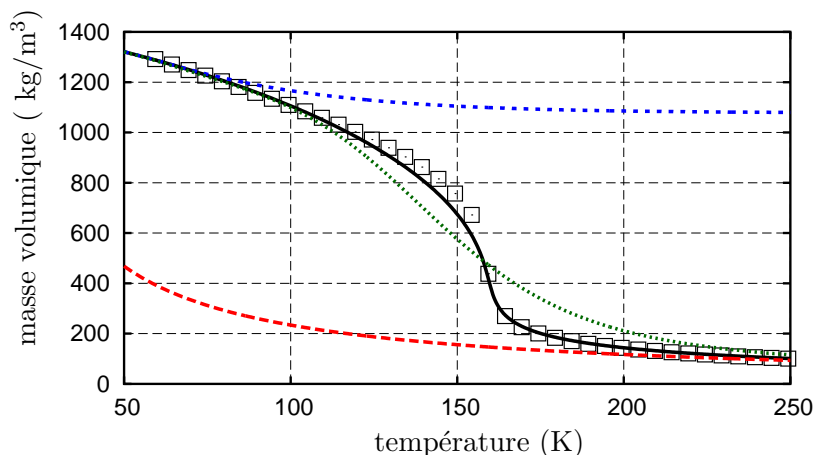


FIGURE V.4 – Masse volumique de l'oxygène obtenue à partir du NIST  $\square$ , d'une équation cubique SRK (—), de la loi SRK modifiée pour le fluide 1 (- -), de la loi des gaz parfaits pour le fluide 2 (- -) et densité moyenne du mélange à l'équilibre défini par (V.111) (....).

### V.3.5 Structure de flamme étirée multifluide

Nous utilisons le modèle multifluide présenté à la section précédente pour calculer une structure de flamme étirée à 60 bar avec un étirement de  $10000 \text{ s}^{-1}$ . L'oxygène froid est injecté sur la gauche à une température de 100 K. La répartition entre les fluides 1 et 2 est faite par la réaction de pseudo-évaporation définie suivant les équations (V.112) et (V.113) où nous avons choisis les paramètres  $\beta = 3$  et  $T_{ref} = 200 \text{ K}$ . L'hydrogène est injecté sur la droite à une température de 300 K. Le point d'arrêt est également fixé à l'origine des abscisses  $\tilde{v}_\xi(0) = 0 \text{ m.s}^{-1}$ . Ces conditions limites sont rappelées dans le tableau V.1 et correspondent aux conditions utilisées précédemment.

TABLE V.1 – Conditions limites

$$\begin{aligned} T(-\infty) &= 100 \text{ K}, & T(+\infty) &= 300 \text{ K} \\ Y_{O_{2liq}}(-\infty) &= 0,985, & Y_{O_{2liq}}(+\infty) &= 0,0 \\ Y_{O_2}(-\infty) &= 0,015, & Y_{O_2}(+\infty) &= 0,0 \\ Y_{H_2}(-\infty) &= 0,0, & Y_{H_2}(+\infty) &= 1,0 \\ \tilde{v}_\xi(-\infty) &= \sqrt{\frac{\rho^+}{\rho^-}}, & \tilde{v}_\xi(+\infty) &= 1,0 \end{aligned}$$

Les profils de masse volumique et de température sont présentés sur la figure V.5. Nous retrouvons des profils proches de ceux obtenus avec une approche monofluide. La température a une forme en cloche avec un écart de 7 K entre la température maximale du multifluide et celle du monofluide. La masse volumique décroît fortement en arrivant dans la zone de préchauffage. Les lois d'états et l'équilibre sont calibrés pour obtenir la même masse volumique du mélange d'oxygène à l'injection que dans le cas monofluide.

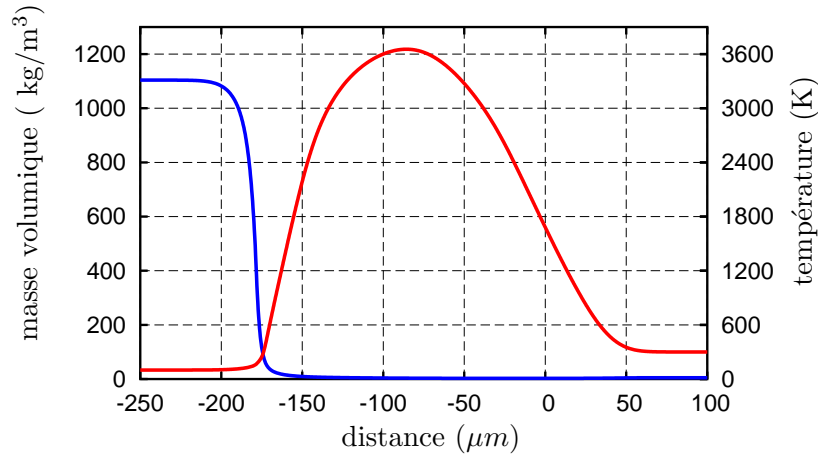


FIGURE V.5 – Profils de la masse volumique (—) et de la température (—) à 60 bar avec le multifluide.

La répartition des fractions massiques totales dans la flamme définies par  $Z_j Y_{ij}$  est tracée sur la figure V.6. La transition de l'oxygène du fluide 1 vers l'oxygène

du fluide 2 s'effectue avant l'activation des réactions chimiques de la flamme. La

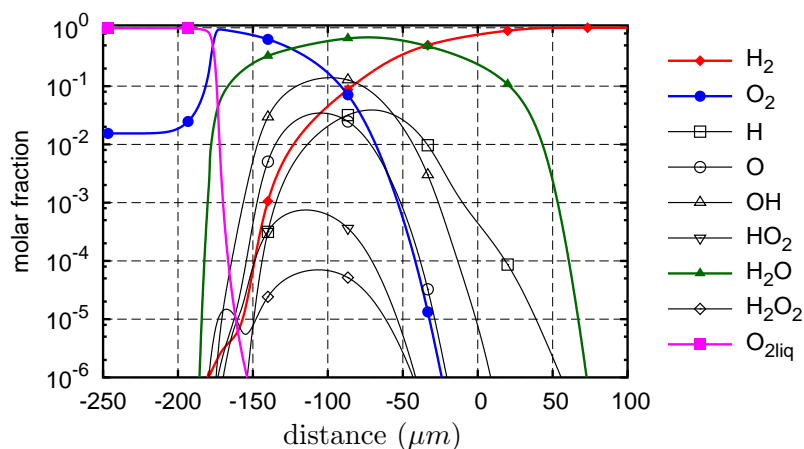


FIGURE V.6 – Profils des fractions molaires par rapport au mélange à 60 bar avec le multifluide.

répartition des fractions massiques relatives d'oxygène,  $Y'_{O_{2j}} = Y_{O_{2j}} / (Y_{O_{21}} + Y_{O_{22}})$ , est tracée en fonction de la température sur la figure V.7. La vitesse de réaction,  $k_{\star} = 10^6$ , a été choisie suffisamment grande pour imposer cette répartition.

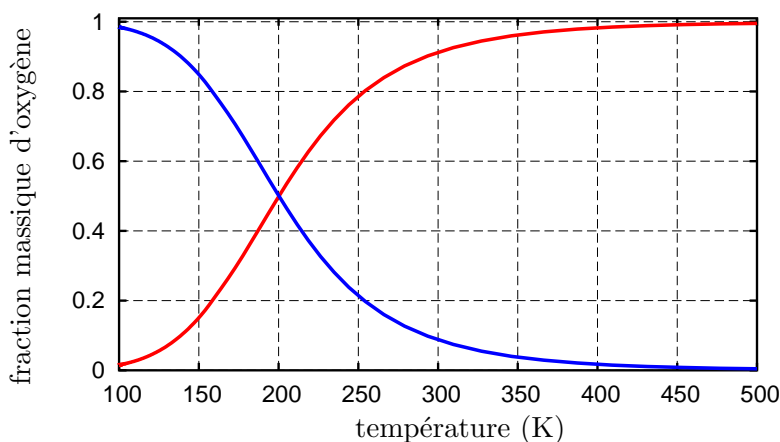


FIGURE V.7 – Répartition de la masse d'oxygène entre le fluide froid et le fluide chaud totale d'oxygène entre des fluides froid (—), chaud (—) en fonction de la température.

### V.3.6 Comparaison entre modèles multifluide et monofluide

L'une des difficultés dans le calcul de flamme supercritique est la forte non linéarité de la masse volumique vis à vis de la température. Il est donc naturel de comparer le profil de masse volumique obtenu par l'approche multifluide à celui obtenu avec une approche monophasique. Ces profils sont présentés sur la figure V.8.

La différence est flagrante avec une augmentation de l'épaisseur de transition évaluée par  $\rho_{max}/\nabla\rho_{max}$  de  $2\ \mu\text{m}$  à  $11\ \mu\text{m}$ . Donc l'approche multifluide non seulement diminue les problèmes lors des changements de variables conservatives vers les variables naturelles mais elle épaissit également l'interface ce qui réduit les problèmes liés aux forts gradients. Nous pouvons voir sur la figure V.9 que les profils de températures

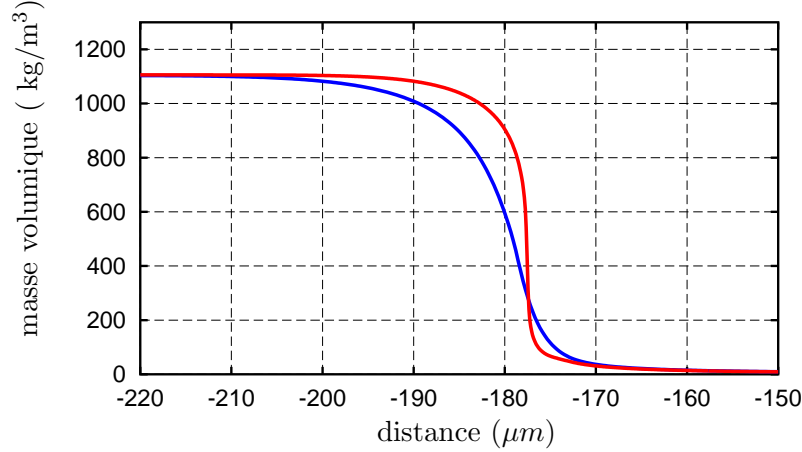


FIGURE V.8 – Comparaison des profils de masse volumique entre le multifluide (—) et le monofluide (—).

sont très légèrement impactés, et le même constat est fait sur les profils de fraction molaire des espèces. Les changements dans la zone de pseudo évaporation sont donc fortement décorrélés de la flamme ce qui est un point nécessaire pour pouvoir utiliser cette approche sur les cas tridimensionnels. On retrouve dans le calcul, les

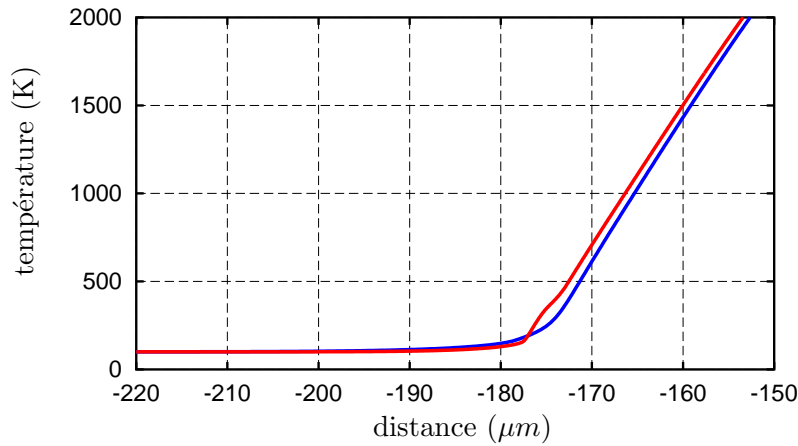


FIGURE V.9 – Comparaison des profils de température entre le multifluide (—) et le monofluide (—).

changements induits par le multifluide sur les trajectoires dans le diagramme des phases ( $T, \rho$ ) sur la figure V.10.



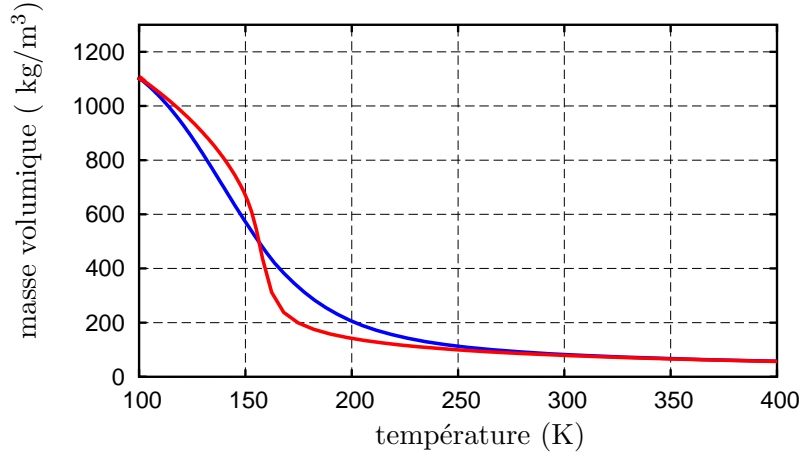


FIGURE V.10 – Comparaison des trajectoires multifluide (—) et monofluide(—) dans le diagramme  $(T, \rho)$ .

## V.4 Modèle multifluide et tension de surface

L'utilisation d'un modèle multifluide pour la description tridimensionnelle de phénomènes diphasiques comme l'ébullition ou la cavitation nécessite une modélisation des forces de tension de surface s'exerçant sur une interface courbe [LMSN14]. Cette modélisation qui est également nécessaire sur les modèles de suivi d'interface, peut être faite à partir des gradients d'un traceur, par des méthodes de "Continuum Tension Surface" (CSF) introduite par Brackbill [BKZ92]. L'approche CSF consiste à modéliser par une force volumique les forces surfaciques de tension de surface dont la résultante est proportionnelle au gradient d'interface et à la courbure de la surface. Nous allons montrer dans cette section que ce modèle peut être vu comme un cas particulier d'une approche où l'énergie libre dépend du gradient d'interface. Cette démarche est effectuée dans le cas de corps purs de manière à alléger les notations.

### V.4.1 Énergie volumique

Nous introduisons une fonction couleur  $c$  qui varie entre 0 et 1 permettant de localiser l'interface diffuse. Cette fonction peut par exemple être la fraction massique  $Z$  d'un des deux fluides. Nous faisons ensuite l'hypothèse que les énergies libres des deux phases sont enrichies d'un terme lié au gradient de cette fonction couleur

$$F_i(T_i, \rho_i, c) = F_i^0 + F_i^1(\nabla c), \quad (\text{V.120})$$

où  $F_i$  est la nouvelle énergie libre,  $F_i^0$  est l'énergie libre classique du fluide  $i$  et  $F_i^1$  l'énergie volumique d'interface.

$$dF_i = -S_i dT_i + g_i d\rho_i + \phi_i d\nabla c, \quad (\text{V.121})$$

où nous avons introduit  $\phi_i$  défini comme

$$\phi_i = \frac{dF_i}{d\nabla c}. \quad (\text{V.122})$$

Les autres dérivées totales peuvent ensuite être entièrement déterminées sans avoir à introduire de nouvelle notation. Une légère manipulation permet d'obtenir la dérivée totale de l'entropie qui intervient dans le calcul du terme de production d'entropie. A partir de

$$T_i s_i = e_i - \frac{F_i}{\rho_i}, \quad (\text{V.123})$$

nous obtenons

$$T_i ds_i = de_i - P_i \frac{1}{\rho_i^2} d\rho_i - \frac{\phi_i}{\rho_i} d\nabla c. \quad (\text{V.124})$$

### V.4.2 Équation de conservation multifluide à isovitesse

Le système d'équations de conservation d'un système bi-fluide dont les vitesses sont égales est donné, en conservant les notations précédentes, par

$$\partial_t \rho + \nabla(\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (\text{V.125})$$

$$d_t \alpha_1 = \dot{\alpha}_1, \quad (\text{V.126})$$

$$d_t Z_1 = +\dot{Z}_1, \quad (\text{V.127})$$

$$d_t Z_2 = -\dot{Z}_1, \quad (\text{V.128})$$

$$\rho d_t \mathbf{v} = -\nabla \cdot (\mathbf{\Pi}_1 + \mathbf{\Pi}_2), \quad (\text{V.129})$$

$$\rho Z_1 d_t e_1 = -\nabla \cdot (\mathbf{Q}_1 + \mathbf{\Pi}_1 \cdot \mathbf{v}) - \rho e_1 \dot{Z}_1 + \rho \dot{e}_1, \quad (\text{V.130})$$

$$\rho Z_2 d_t e_2 = -\nabla \cdot (\mathbf{Q}_2 + \mathbf{\Pi}_2 \cdot \mathbf{v}) + \rho e_2 \dot{Z}_1 - \rho \dot{e}_1. \quad (\text{V.131})$$

dont on cherche à déterminer la forme des flux de diffusion de quantité de mouvement  $\mathbf{\Pi}_j$  et de chaleur  $\mathbf{Q}_j$  pour  $j = 1, 2$ .

### V.4.3 Production d'entropie du mélange

Nous allons reproduire la démarche réalisée en V.1.2 avec cette nouvelle définition de l'énergie libre. L'équation (V.29) devient

$$d_t s = \frac{Z_1}{T_1} \left( d_t e_1 - \frac{P_1}{\rho_1^2} d_t \rho_1 - \frac{\phi_1}{\rho_1} d_t \nabla c \right) + \frac{Z_2}{T_2} \left( d_t e_2 - \frac{P_2}{\rho_2^2} d_t \rho_2 - \frac{\phi_2}{\rho_2} d_t \nabla c \right) + (s_1 - s_2) \dot{Z}_1. \quad (\text{V.132})$$

En utilisant l'expression des différentes dérivées totales

$$\phi_i d_t \nabla c = \nabla \cdot (\phi_i d_t c) - d_t c \nabla \cdot \phi_i - (\phi_i \otimes \nabla c) : \nabla \mathbf{v},$$

$$\rho Z_i d_t e_i = -\nabla \cdot \mathbf{Q}_i + \mathbf{\Pi}_i : \nabla \mathbf{v} + \rho(\dot{e}_i - e_i \dot{Z}_i),$$

$$\frac{\rho Z_i}{\rho_i} d_t \rho_i = \rho \dot{Z}_i - \rho Z_i \nabla \cdot \mathbf{v} - \rho_i \dot{\alpha}_i,$$

nous identifions le flux d'entropie qui s'exprime par

$$\mathcal{S} = \frac{1}{T_1} (\mathbf{Q}_1 + \alpha_1 \phi_1 d_t c) + \frac{1}{T_2} (\mathbf{Q}_2 + \alpha_2 \phi_2 d_t c) \quad (\text{V.133})$$

et la production d'entropie qui s'écrit comme

$$\begin{aligned}\Delta_s = & \rho \dot{e}_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \dot{\alpha}_1 \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) + \rho \dot{Z}_1 \left( \frac{g_2}{T_2} - \frac{g_1}{T_1} \right) \\ & + \nabla \left( \frac{1}{T_1} \right) \cdot \mathbf{Q}_1 + \nabla \left( \frac{1}{T_2} \right) \cdot \mathbf{Q}_2 \\ & + \nabla \mathbf{v} : \left[ \frac{1}{T_1} (-\mathbf{\Pi}_1 + \alpha_1 P_1 \mathbf{I} + \alpha_1 \phi_1 \otimes \nabla c) + \frac{1}{T_2} (-\mathbf{\Pi}_2 + \alpha_2 P_2 \mathbf{I} + \alpha_2 \phi_2 \otimes \nabla c) \right] \\ & + d_t c \left[ \nabla \cdot \left( \frac{\alpha_1 \phi_1}{T_1} \right) + \nabla \cdot \left( \frac{\alpha_2 \phi_2}{T_2} \right) \right].\end{aligned}$$

Nous allons ici prendre la fraction volumique du fluide 1 comme fonction couleur autrement dit  $c = Z_1$  avec les hypothèses de relaxation isobare et isotherme.

$$\begin{aligned}\Delta_s = & \dot{Z}_1 \left[ \frac{\rho(g_2 - g_1)}{T} + \nabla \cdot \left( \frac{\alpha_1 \phi_1 + \alpha_2 \phi_2}{T} \right) \right] \\ & + \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \cdot (\mathbf{Q}_1 + \mathbf{Q}_2) \\ & + \frac{1}{T} \nabla \mathbf{v} : (-\mathbf{\Pi}_1 - \mathbf{\Pi}_2 + (\alpha_1 P + \alpha_2 P) \mathbf{I} + (\alpha_1 \phi_1 + \alpha_2 \phi_2) \otimes \nabla Z_1).\end{aligned}$$

d'où nous obtenons l'expression des flux en accord avec le second principe de la thermodynamique

$$\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_1 + \mathbf{Q}_2 = -\lambda \nabla T, \quad (\text{V.134})$$

$$\mathbf{\Pi} = \mathbf{\Pi}_1 + \mathbf{\Pi}_2 = P \mathbf{I} - (\alpha_1 \phi_1 + \alpha_2 \phi_2) \otimes \nabla Z_1 - \boldsymbol{\tau}, \quad (\text{V.135})$$

$$\dot{Z}_1 = K'_2 \left[ \frac{\rho(g_2 - g_1)}{T} + \nabla \cdot \left( \frac{\alpha_1 \phi_1 + \alpha_2 \phi_2}{T} \right) \right]. \quad (\text{V.136})$$

#### V.4.4 Choix de l'énergie volumique

De façon analogue au cas d'une interface liquide/vapeur, nous allons prendre des énergies volumiques d'interface des fluides 1 et 2 sous la forme

$$F_1^1(\nabla c) = \kappa_1 |\nabla Z_1|^n, \quad (\text{V.137})$$

$$F_2^1(\nabla c) = \kappa_2 |\nabla Z_1|^n, \quad (\text{V.138})$$

où le paramètre  $n$  est à fixer et permet de retrouver différentes formulations de la littérature des forces de tension de surface volumique. Nous définissons  $\kappa = \alpha_1 \kappa_1 + \alpha_2 \kappa_2$  et nous introduisons  $\phi$  défini comme

$$\phi = \frac{d|\nabla Z_1|^n}{d\nabla Z_1} = n \nabla Z_1 |\nabla Z_1|^{n-2} = -n \nabla Z_2 |\nabla Z_2|^{n-2} \quad (\text{V.139})$$

en utilisant l'équation (III.3) nous avons également  $P = P^0 - \kappa |\nabla Z_1|^n$  ce qui permet de simplifier l'expression des flux

$$\mathbf{\Pi} = (P^0 - \kappa |\nabla Z_1|^n) \mathbf{I} - \kappa \phi \otimes \nabla Z_1 - \boldsymbol{\tau}, \quad (\text{V.140})$$

$$\dot{Z}_1 = K'_2 \left[ \frac{\rho(g_2 - g_1)}{T} + \nabla \cdot \left( \frac{\kappa \phi}{T} \right) \right]. \quad (\text{V.141})$$

### cas n=2

Le cas n=2 correspond à la théorie classique des interfaces diffuses de Cahn et Hilliard avec un second gradient dans le cadre d'un mélange binaire non miscible [CH58]. Dans cette situation, nous avons  $\phi = 2\nabla Z_1$  et

$$\mathbf{\Pi} = (P^0 - \kappa |\nabla Z_1|^2) \mathbf{I} - 2\kappa \nabla Z_1 \otimes \nabla Z_1 - \boldsymbol{\tau}, \quad (\text{V.142})$$

$$\dot{Z}_1 = K'_2 \left[ \frac{\rho(g_2 - g_1)}{T} + 2\kappa \nabla \cdot \left( \frac{\nabla Z_1}{T} \right) \right]. \quad (\text{V.143})$$

### cas n=1

Lorsque n=1, nous retrouvons la formulation proposée par Brackbill [BKZ92] et utilisée par Le Martelot et al [LMSN14]. En effet dans ce cas  $\phi = \nabla Z_1 / |\nabla Z_1|$

$$\mathbf{\Pi} = (P^0 - \kappa |\nabla Z_1|) \mathbf{I} - \frac{\kappa}{|\nabla Z_1|} \nabla Z_1 \otimes \nabla Z_1 - \boldsymbol{\tau}, \quad (\text{V.144})$$

$$\dot{Z}_1 = K'_2 \left[ \frac{\rho(g_2 - g_1)}{T} + \kappa \nabla \cdot \left( \frac{\nabla Z_1}{T |\nabla Z_1|} \right) \right]. \quad (\text{V.145})$$

## V.5 Conclusion

L'approche multifluide, sous les conditions de fermeture isotherme et isobare entre les deux fluides, a été utilisée pour calculer des flammes étirées transcritiques. Ce cas d'égalité de pression et de température entre les deux fluides correspond aux limitations actuelles du code CEDRE dans lequel nous souhaitons implémenter notre méthode d'interface diffuse multifluide.

La méthode d'interface diffuse multifluide montre des résultats très encourageants pour une implémentation dans un calcul aux grandes échelles. Tout d'abord l'approche multifluide produit des résultats proches de ceux de l'approche mono-fluide en dehors de la zone de transition entre les deux fluides. L'influence du modèle, comme pour le second gradient, reste extrêmement localisée dans la zone de transition pour un choix de paramètres raisonnable. En particulier, la zone de flamme n'est pas impactée par ce choix de modélisation de la transition dense-dilué. Ensuite, le modèle multifluide peut être utilisé pour épaissir la zone de transition à des pressions supercritiques en modifiant la constante d'équilibre entre les deux fluides. Ce modèle s'adapte au niveau de raffinement du maillage et offre une méthode robuste de transition dense-dilué. Enfin, l'implémentation du modèle multifluide, à la

différence des modèles de type second gradient, ne nécessite pas l'introduction de dérivées d'ordre 4 dans les flux. Le modèle est ainsi directement implémentable dans le code CEDRE avec les outils déjà présents.

Cette étape de validation effectuée, nous allons nous intéresser aux simulations aux grandes échelles avec un modèle d'interface diffuse de type multifluide.





# Simulations aux grandes échelles du banc MASCOTTE en condition supercritique

---

Les pressions de chambre des moteurs-fusées à ergols liquides utilisés dans les lanceurs commerciaux actuels dépassent largement la pression critique de l'oxygène. En conséquence, les phénomènes d'injection et de mélange des ergols dans la chambre sont radicalement différents de ceux apparaissant aux pressions subcritiques, dominés par des effets d'atomisation et de dispersion de gouttelettes d'oxygène liquide. En régime supercritique, c'est-à-dire dès que la pression de chambre dépasse 50,4 bar, les phénomènes de tension de surface et de vaporisation disparaissent au profit d'une transition continue d'un oxygène froid et dense à un oxygène chaud à même de réagir avec le carburant. Un moteur-fusée commercial tel que le Vulcain passant la majeure partie de ses 650 secondes de fonctionnement en régime supercritique, une bonne connaissance de ces mécanismes est nécessaire pour appréhender d'un point de vue global la stabilité de fonctionnement du moteur et assurer son intégrité.

Différents organismes de recherche (ONERA, CNRS), l'industrie (SNECMA) et une agence (CNES) se sont associés à partir de 1993 dans le cadre d'un Groupement De Recherche (GDR) "Combustion dans les moteurs-fusées". Cette collaboration a conduit à la réalisation d'un foyer de combustion cryotechnique LOX-GH2 à haute pression appelé MASCOTTE pour Montage Autonome Simplifié pour la Cryo-combustion dans l'Oxygène et Toutes Techniques Expérimentales [HVT96, VHT99, VHVZ00]. Ce banc a été conçu pour permettre de nombreux accès optiques afin de réaliser les diagnostics dans des conditions extrêmes. Parmi les objectifs fixés au groupe de recherche pour le régime supercritique, figurent l'étude de la transition du dense vers le dilué des différents combustibles, lors du passage de la température de pseudo-évaporation, et l'étude de la structure de la flamme, à savoir son angle



d'ouverture et sa longueur qui conditionnent la géométrie de la chambre de combustion et donc sa masse. De nombreux moyens de diagnostics optiques ont ainsi été utilisés sur le banc MASCOTTE, certains ont vocation à caractériser la transition dense-dilué comme le rétroéclairage, l'ombroscopie et la tomographie, qui mesurent indirectement les variations de densité dans la chambre. D'autres sont davantage destinés à relever les caractéristiques de la flamme comme les imageries de chimiluminescence OH ou la thermométrie DRASC (CARS).

En parallèle du développement des moyens d'essai, les outils numériques nécessaires à la conception des nouveaux moteurs cryotechniques ont été considérablement améliorés. Ces deux approches sont complémentaires et s'enrichissent mutuellement. Les mesures expérimentales fournissent le socle de connaissances physiques nécessaires au développement des codes ainsi qu'une large banque de données pour calibrer les modèles implémentés. La simulation numérique permet de son côté d'explorer à moindre coût un grand nombre de configurations géométriques et différents points de fonctionnement, de manière à optimiser les campagnes expérimentales. Il est par exemple possible de réaliser une simulation numérique pour prévoir l'endroit optimal où placer les différents moyens d'acquisition.

La conception des nouveaux moteurs cryotechniques nécessite des outils de simulations numériques fiables pour pouvoir dimensionner la chambre de combustion. La chambre de combustion est l'organe central du moteur cryotechnique, son optimisation est donc un facteur clé de la réussite d'un projet. Les deux principales questions auxquelles doivent pouvoir répondre les codes de simulation numérique sont la structure de la flamme, qui conditionne la taille et donc le poids de la chambre, et les échanges en parois avec les canaux de refroidissement.

Avant de pouvoir généraliser à des géométries complètes de chambre de combustion de moteurs cryotechniques, les outils numériques sont testés sur des configurations académiques telles que MASCOTTE avec un ou peu d'injecteurs. Les premiers essais de simulations numériques de MASCOTTE supercritique ont été réalisés avec des approches RANS bidimensionnelles utilisées pour les calculs subcritiques. Ces approches combinent une modélisation de l'écoulement par un gaz et des gouttelettes d'oxygène supercritique [DZS<sup>+</sup>01, LDV01]. Les approches gaz réels utilisant des lois d'état cubiques se sont développées ensuite et ont pu être validées par des simulations RANS [CF06, PP09, Mat11]. Cependant de manière générale, la forme de la flamme ne correspond pas aux mesures expérimentales. Les principaux problèmes du RANS sont une ouverture de flamme trop faible qui ne donne pas le bon point de recollement en paroi et une flamme trop longue. Demoulin utilise une approche qui repose sur le transport d'une fraction de mélange et sur l'utilisation d'une fonction de probabilité de densité dédiée au supercritique [DZM09]. L'une des spécificités de ce modèle est d'utiliser une fonction de densité de probabilité où l'oxygène est représenté sous une forme liquide et sous une forme gazeuse. La transition dense-dilué est également prise en compte par l'ajout d'un terme de dissipation sous-maille supplémentaire dans les équations de conservation. Cette modélisation, qui est une étape vers une approche multifluide de la combustion supercritique, améliore sensiblement la qualité des résultats RANS même si la longueur de la flamme et son

ouverture sont toujours mal estimées. Par ailleurs, les modèles RANS sont par principe incapables de prendre en compte les phénomènes instationnaires pour étudier l'acoustique et/ou les instabilités de combustion.

De l'autre côté du spectre des possibilités des simulations numériques, les méthodes DNS ont fait des progrès, en grande partie grâce à l'augmentation des moyens de calcul. L'étude tridimensionnelle d'une chambre de combustion de type MASCOTTE en DNS n'est cependant toujours pas accessible. L'utilisation de la DNS se limite à l'étude de phénomènes localisés, souvent au niveau des injecteurs, dans des cas bidimensionnels [Yan00, Rui12] ou sur des secteurs de chambre [Oef06]. Ces études ont permis d'étudier l'accrochage de la flamme sur l'injecteur et la naissance des instabilités de Kelvin-Helmholtz.

Comme pour de nombreux secteurs de la combustion, la méthode la plus adaptée à l'heure actuelle semble être l'utilisation de simulations aux grandes échelles. La SGE a déjà été utilisée pour comprendre la désintégration de jets coaxiaux transcritiques non réactifs arrivant dans une zone ambiante chaude [ZY06, SSRC10]. Les simulations aux grandes échelles ont également déjà été utilisées pour la combustion dans des chambres de combustion cryotechniques [MSMO06, MSOM10, SMBC11, Rui12]. Cette méthode s'est avérée précieuse pour l'étude de jets excités acoustiquement, non-réactifs [SRLC12] et réactifs [HSDC15]. Ces calculs ont utilisé une méthode reposant sur un senseur pour augmenter localement la diffusion au niveau de la transition transcritique. On notera aussi que la combustion dans les moteurs diesels présente des problématiques très proches pour lesquelles les simulations aux grandes échelles sont également utilisées [LMRO15]

Notre simulation aux grandes échelles s'inscrit donc dans la continuité des différents travaux. L'objectif de notre approche est d'étudier la transition dense-dilué de l'oxygène et son importance sur la structure de flamme transcritique. Nous commencerons dans ce chapitre par présenter le banc cryotechnique MASCOTTE, ses moyens de mesures et les principaux résultats des campagnes expérimentales supercritiques. Ensuite, nous introduirons les équations et modèles des simulations aux grandes échelles utilisées pour réaliser un calcul de MASCOTTE supercritique avec une approche multifluide. Enfin nous donnerons les résultats des simulations numériques réalisées avec le code CEDRE. Nous nous attarderons en particulier sur la transition transcritique de l'oxygène et sur la structure de la flamme supercritique.

## VI.1 Le banc d'essai MASCOTTTE

Le banc cryotechnique MASCOTTE a été développé dans le début des années 90 à l'ONERA. Il a été initialement prévu pour fonctionner avec un seul injecteur coaxial alimenté en oxygène liquide et en hydrogène gazeux de manière à présenter un fonctionnement proche des injecteurs de la chambre de combustion de moteurs réels. La première version pouvait fonctionner jusqu'à 10 bar avec une injection d'oxygène liquide entre 20 et 100 g/s et une injection d'hydrogène à température ambiante limitée à un débit entre 5 et 20 g/s. La seconde version a été améliorée, avec un échangeur de chaleur pour refroidir l'hydrogène à 100 K ce qui est très proche de la

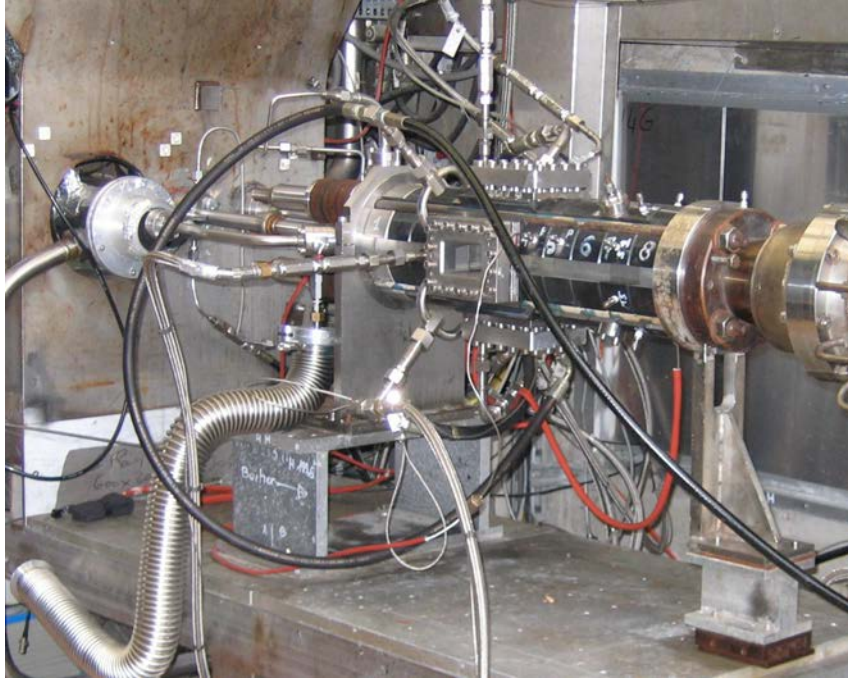


FIGURE VI.1 – Banc MASCOTTE V03.

TABLE VI.1 – Limites de fonctionnement du banc MASCOTTE

Version	V01	V02	V03
Pression max (bar)	10	10	70
Débit O <sub>2</sub> (g/s)	20-100	20-100	20-400
Débit H <sub>2</sub> (g/s)	5-20	5-75	5-75

température d'injection réelle du moteur Vulcain. Ceci permet aussi d'augmenter les débits d'hydrogène à environ 75 g/s grâce à l'augmentation de la masse volumique qui résulte du refroidissement. Enfin, une troisième version a été mise en place pour réaliser des tirs à des pressions supercritiques. Ces différentes évolutions rappelées dans le tableau VI.1 ont permis de fonctionner sur quatre pressions différentes, trois subcritiques 1 bar, 10 bar et 30 bar et une supercritique de 60 bar.

La connaissance de la physique de l'atomisation primaire montre que cette dernière est très dépendante du rapport  $J$  des pressions dynamiques entre les deux jets :

$$J = \frac{\rho_{GH_2} v_{GH_2}^2}{\rho_{LOX} v_{LOX}^2}. \quad (VI.1)$$

La longueur du dard potentiel d'oxygène liquide est proportionnelle à  $\sqrt{J}$  [Vil98]. Lors du choix des points de fonctionnements étudiés il a donc été décidé de conserver un critère  $J$  presque constant pour les essais à différentes pressions. Les variations de densité entre l'hydrogène et l'oxygène évoluent en fonction de la pression, cela a

TABLE VI.2 – Points de fonctionnement des campagnes MASCOTTTE

Point	Pression (bar)	Débit LOX (g/s)	Débit GH2 (g/s)	Ratio J	Rapport de mélange M
A	1	50	15,0	13,4	3,3
C	1	50	10,0	6,3	5,0
A10	10	50	23,7	14,5	2,1
C10	10	50	15,8	6,5	3,2
A30	30	50	25	15,5	2,0
C30	28	54	17	6,6	3,2
A60	67	100	65	16,1	1,3
C60	56	100	40	5,5	2,5

impliqué nécessairement de laisser le rapport de mélange M,

$$M = \frac{\text{Débit}_{LOX}}{\text{Débit}_{GH2}}, \quad (\text{VI.2})$$

varier entre les différents cas. Au final deux régimes de fonctionnement ont été retenus l'un à haut ratio J de l'ordre de 15 et l'autre avec un ratio plus faible d'environ 6. Les différents points de fonctionnement sont donnés dans le tableau VI.2

Les richesses correspondantes à ces différents points de fonctionnement sont relativement pauvres, le rapport de mélange stœchiométrique étant de 8. Ils correspondent donc d'avantage à des cas de générateur de gaz qu'à des cas de chambre de combustion principale.

### VI.1.1 Moyens de mesure

Compte tenu des conditions de fonctionnement, il n'est pas possible d'utiliser des moyens de mesure intrusifs. La majorité des caractérisations expérimentales sont donc réalisées grâce à l'emploi de moyens optiques. Les différents montages reposent sur des effets physiques très variés allant de la simple optique géométrique, à la mécanique quantique en passant par l'électromagnétisme. Néanmoins, les résultats produits sont à première vue très semblables. De manière à pouvoir comparer au mieux les résultats de nos simulations numériques avec les expériences, il est nécessaire d'avoir une connaissance des différents moyens de mesure et de la nature des résultats [VHG<sup>+</sup>98, Jun01].

### Techniques de visualisation en transmission

Les techniques de visualisation en transmission consistent à éclairer le jet diphasique enflammé et à mesurer l'intensité du signal transmis à l'aide de caméras numériques qui peuvent être à haute résolution et/ou à haute cadence. On peut distinguer trois variantes de cette méthode de visualisation.

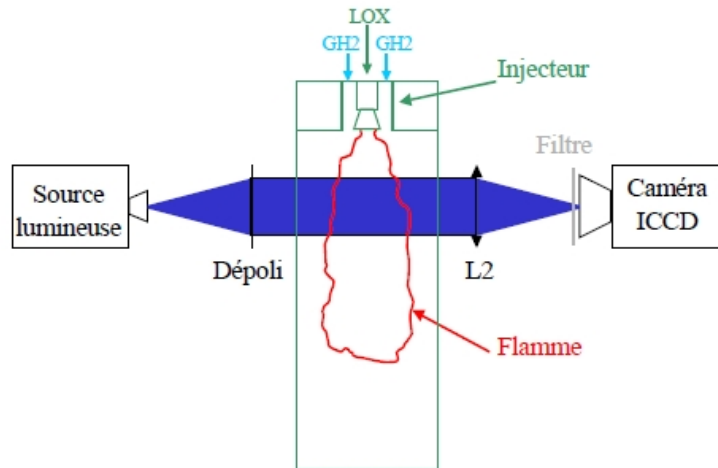


FIGURE VI.2 – Schéma de principe du rétroéclairage.

**Rétro-éclairage non collimaté** La première méthode, la plus simple, consiste à utiliser une source de lumière diffuse, en plaçant par exemple un dépoli après l'émission comme présenté sur la figure VI.2. Cette méthode permet de visualiser la densité du milieu traversé. En effet plus le milieu est dense plus la lumière est absorbée ce qui fera donc apparaître une zone sombre sur l'image finale. Inversement, si la lumière est simplement transmise, la zone correspondante de l'image sera claire. Cette technique n'est pas adaptée à la visualisation de la zone de flamme, ce qui permet de ne capturer que le jet dense dans le cas supercritique ou les ligaments et les gouttes dans le cas subcritique. Lorsque l'on utilise un laser, il est possible de disposer un filtre devant la caméra de manière à ne conserver que la longueur d'onde de la source lumineuse et ainsi supprimer l'émission propre de la flamme.

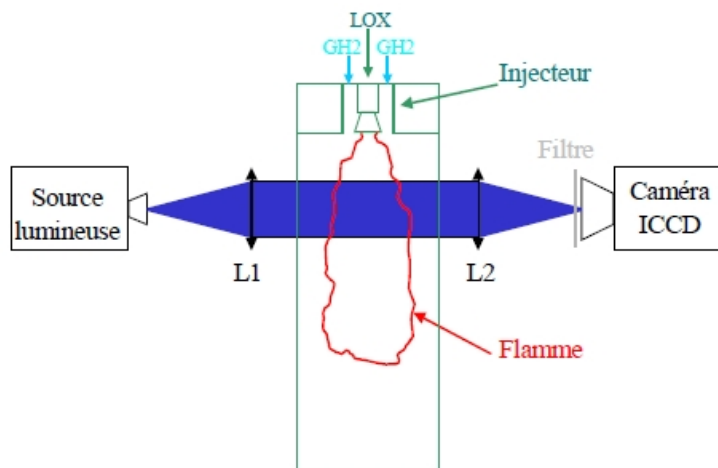


FIGURE VI.3 – Schéma de principe de l'ombroscopie.

**Ombroscopie (shadowgraphy)** Cette technique utilise une source lumineuse uniforme, laser ou lumière blanche collimatée. Cela est schématisé sur la figure VI.3.

L'utilisation d'une source et d'une lentille produisant un faisceau de rayon parallèle permet de détecter les rayons déviés. Cette méthode permet ainsi de mesurer les dérivées secondes de la variation de l'indice optique qui sont proportionnelles aux variations de densité. L'endroit où les variations sont les plus importantes correspond à la zone de flamme qui peut être ainsi étudiée précisément. En revanche, la transition dense-dilué dans le jet dense est moins bien retrouvée qu'avec une source de lumière non-collimatée.

**Strioscopie (Schlieren)** La méthode de strioscopie utilise un montage proche de celui d'ombroscopie avec une source de lumière collimatée. A cela s'ajoute un couteau placé dans le plan focal de la seconde lentille pour filtrer les rayons qui n'ont pas été déviés par l'objet. La grandeur finale mesurée correspond alors aux dérivées premières de l'indice optique suivant une direction sélectionnée grâce à la position du couteau.

### Tomographie

Cette technique de visualisation consiste à créer une nappe laser à l'aide d'un laser stroboscopique (par exemple au cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 511,6$  nm), d'un jeu de lentilles focalisantes et de miroirs. Le laser émet des pulsations, de manière à augmenter l'énergie déposée, synchronisées avec la caméra. Les particules situées dans ce plan diffusent la lumière du laser suivant les lois de Lorenz-Mie, l'intensité de ce signal est reliée à la densité en particules du milieu traversé. Une autre particularité de ce phénomène est que la lumière ainsi diffusée conserve la même longueur d'onde que le laser incident. Une caméra haute résolution est disposée perpendiculairement à la nappe laser et récupère l'émission lumineuse ainsi réémise. Il existe alors deux options pour récupérer les données. La première consiste à enregistrer l'ensemble du flux en provenance de la chambre à savoir l'émission propre de la flamme et la lumière de la diffusion de Mie de la tranche laser par le jet dense. La seconde consiste à placer un filtre passe bande qui ne laisse passer que la fréquence de la tranche laser de manière à ne récupérer que le signal en provenance du jet dense. Ce montage est présenté sur la figure VI.4.

### Chimiluminescence

La chimiluminescence est l'émission radiative des espèces électroniquement excitées lors de leur création par réaction chimique. La longueur d'onde des photons émis dépend alors des différences d'énergies entre l'état excité et l'état stable de la molécule. L'intensité de cette émission dépend directement de la concentration des espèces excitées que l'on relie au taux de réaction chimique associé et au taux de collision de "quenching". Parmi les espèces impliquées dans la combustion des hydrocarbures possédant une forte émission chimiluminescente on trouve  $\text{OH}^*$  (309 nm),  $\text{CH}^*$  (431 nm) et  $\text{CO}_2^*$  (350-600 nm) [LS03]. Il est possible d'utiliser une caméra de haute définition combinée avec un filtre passe bande centré sur la longueur d'onde d'émission du radical souhaité pour enregistrer l'émission chimiluminescente d'une

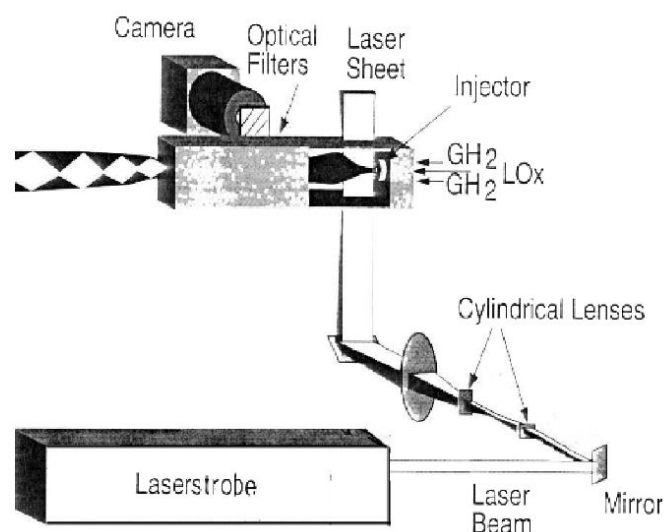


FIGURE VI.4 – Schéma de principe de la nappe laser.

espèce en particulier. Ces espèces étant les produits de la combustion des ergols, la chimiluminescence permet de visualiser la zone de réaction de la flamme. On en déduit la structure de flamme dans la chambre de combustion que ce soit l'angle d'expansion ou la position de fermeture. En pratique, il est possible d'utiliser des temps d'exposition de la caméra de quelques  $\mu\text{s}$  ce qui permet d'avoir une image de l'émission instantanée de la flamme intégrée sur la ligne de visée associée à chaque pixel.

### Fluorescence

La fluorescence est voisine de la chimiluminescence en ce sens qu'elle repose sur l'émission d'un photon lors de la désexcitation d'une molécule. L'origine de l'état excité est cependant différente car c'est l'absorption de l'énergie d'un photon incident qui excite la molécule au lieu d'une réaction chimique. Les photons émis possèdent par contre les mêmes propriétés que ceux émis par chimiluminescence car ils correspondent au même quantum d'énergie. La Laser Induced Fluorescence (LIF) consiste à exciter les électrons présents dans les atomes afin de stimuler l'émission fluorescente, émission qu'il est possible de mesurer de la même façon que pour la chimiluminescence. La Planar Laser Induced Fluorescence (PLIF) consiste à éclairer le jet par une nappe laser de manière à stimuler la fluorescence sur une ligne ou bien un plan de coupe. Les résultats sont enregistrés par une caméra située perpendiculairement à ce plan. On peut noter deux différences majeures entre la chimiluminescence et la PLIF. La première est que la PLIF enregistre l'émission d'un plan tandis que l'imagerie d'émission intègre le signal de chimiluminescence sur la ligne de visée. Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser des hypothèses de symétrie et une transformée d'Abel pour retrouver des résultats bidimensionnels. La PLIF donne donc une information plus localisée mais également plus précise. La seconde différence est que, en chimi-

luminescence, seules les molécules nouvellement produites émettent, l'émission est donc limitée à la zone réactive. Pour la méthode PLIF toutes les molécules excitées par le laser vont pouvoir émettre et cela correspond donc à une zone plus large que la zone réactionnelle, en particulier si l'on excite des molécules ou des radicaux qui ont une durée de vie relativement longue. La méthode de PLIF a été utilisée sur le radical OH par les équipes du laboratoire EM2C et de l'ONERA sur le banc MASCOTTTE [SSCR05, CSS<sup>+</sup>07, SSRC07, GO09] et également sur l'oxygène gazeux par les équipes du CORIA [CSB<sup>+</sup>01].

## Diffusion Raman

La diffusion Raman correspond à une diffusion inélastique des photons lors de la traversée de la matière. Lors de ce phénomène, une infime quantité d'énergie est échangée entre la matière et le photon ce qui modifie la longueur d'onde de ce dernier. On peut alors distinguer deux situations, la première appelée décalage de Stokes, où la matière absorbe une partie de l'énergie du photon qui repart donc avec une énergie plus faible (plus grande longueur d'onde) et la deuxième situation appelée décalage anti-Stokes, où la matière donne de l'énergie au photon qui repart donc avec une plus grande énergie (plus petite longueur d'onde).

**Diffusion Raman spontanée** Les méthodes de spectroscopie Raman consistent à éclairer le gaz avec un laser monochromatique et à mesurer le spectre après diffusion [CSB<sup>+</sup>01, Clé07]. Les émissions Raman sont moins intenses que les autres phénomènes comme la fluorescence ou la chimiluminescence, cette technique requiert des lasers de forte puissance et nécessite de filtrer les longueurs d'ondes correspondant aux émissions de désexcitation des principaux atomes. En revanche elle ne nécessite pas de synchroniser le laser sur une fréquence précise ce qui augmente le choix des sources lasers possibles.

**Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente (Coherent Antistokes Raman Scattering)** La méthode de diffusion Raman anti-Stokes cohérente utilise deux lasers de fréquences proches,  $\omega_1$  et  $\omega_2$ , afin de faire osciller en phase les molécules à la fréquence  $\omega_1 - \omega_2$  pour déclencher l'émission anti-Stokes à la fréquence  $\omega_1 + (\omega_1 - \omega_2)$  [GBC01, GBC03, GBH<sup>+</sup>07].

Les deux méthodes permettent d'obtenir un spectre de l'intensité de la réponse de l'émission Raman en fonction de la fréquence. Lorsque les lasers utilisés sont focalisés cela permet d'obtenir le spectre après diffusion en un point. Ce spectre est spécifique des différentes espèces et de leur température. Il est ainsi possible par une corrélation avec un signal théorique d'émission Raman de trouver la température au point de mesure.



### VI.1.2 Caractéristiques de la combustion transcritique

Cette thèse ayant pour objectif de réaliser une simulation aux grandes échelles de la chambre MASCOTTE en configuration supercritique, on se propose de réunir les principaux résultats obtenus lors des campagnes d'essais. L'étude expérimentale s'est orientée autour de deux problématiques. La première, naturelle en combustion, est l'étude de la flamme supercritique. Sa localisation, son épaisseur ou son intensité lumineuse ont ainsi été étudiées. La seconde est l'étude de la transition dense-dilué, en particulier pour la comparer aux processus d'atomisation primaire et secondaire du régime subcritique. Les essais ont montré la présence d'un dard d'oxygène, dont la densité est comparable à celle de l'oxygène liquide, mais qui n'est pas atomisé par l'écoulement coaxial d'hydrogène. Les ligaments et les gouttes typiques de l'injection subcritique n'existent plus en combustion supercritique comme on peut le voir sur la figure VI.5, qui représente l'évolution du jet d'oxygène en fonction de la pression. Cette différence a des conséquences sur la zone de flamme qui se situe autour des gouttes en régime subcritique alors que la flamme reste localisée sur une épaisseur de quelques millimètres le long du dard dense en combustion supercritique.

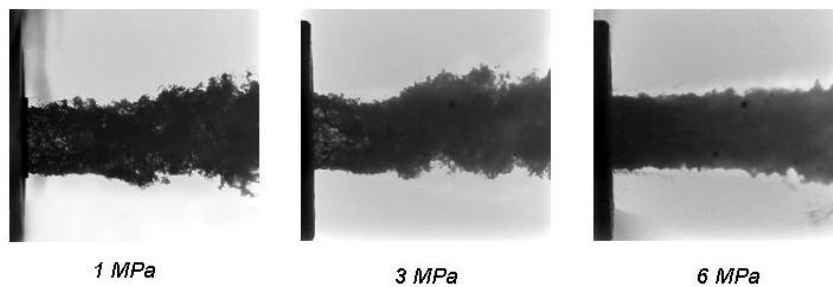


FIGURE VI.5 – Évolution du régime d'injection en fonction de la pression, images en rétroéclairage [HOG<sup>+</sup>06].

#### Présence d'un dard dense

Les images obtenues par diffusion de Mie d'une nappe laser et par rétro-éclairage, qui sont toutes les deux sensibles à la masse volumique, ont mis en évidence la présence d'un dard dense d'oxygène. La figure VI.6 donne un exemple des images obtenues par rétroéclairage par une source de lumière blanche HMI de 1200 W. L'analyse des niveaux de gris du jet central sur les différentes images montre également que la densité du dard est comparable à celle de l'oxygène liquide [GBV01b]. Cependant, la structure de l'interface est différente du régime subcritique. Dans les deux régimes, on observe des instabilités longitudinales de Kelvin-Helmholtz typiques d'une couche de mélange entre deux écoulements à deux vitesses différentes. Dans les cas subcritiques, Gicquel *et al.* [GBV01b] ont estimé, à partir de l'étude d'images successives, la vitesse de ces structures entre 3,5 et 4 m.s<sup>-1</sup> tandis que la



FIGURE VI.6 – Image obtenue par rétroéclairage avec une source lumineuse HMI sans filtre mettant en évidence le jet dense d'oxygène [GBV01b].

vitesse d'injection de l'oxygène en sortie d'injecteur est de  $2,2 \text{ m.s}^{-1}$ . Dans le cas supercritique A60, la vitesse d'évolution des structures est estimée à environ  $7 \text{ m.s}^{-1}$  pour une vitesse de sortie d'injecteur de l'oxygène de  $4,4 \text{ m.s}^{-1}$ .

Dans le cas subcritique, des instabilités azimuthales apparaissent, elles donnent naissance à des ligaments qui sont ensuite atomisés en gouttes. Ce phénomène s'explique par l'instabilité de Rayleigh-Taylor qui apparaît à l'interface entre des fluides de densités différentes soumis à une force d'accélération. La croissance de cette instabilité est limitée par les forces de tension de surface. L'équilibre entre ces deux forces, et donc l'apparition des ligaments, est donné par l'étude du nombre de Weber  $We = \rho_{gaz}(v_{gaz} - v_{LOX})^2 D_{LOX} / \sigma_{LOX}$  où  $\rho_{gaz}$  est la densité du gaz,  $v_{gaz}, v_{LOX}$  les vitesses du gaz et de l'oxygène,  $D_{LOX}$  le diamètre de l'injecteur d'oxygène et  $\sigma_{LOX}$  la tension de surface de l'oxygène liquide.

Dans le cas supercritique, des instabilités azimuthales apparaissent également mais ne ressemblent pas aux ligaments. Ce sont des structures plissées de grosse taille. Comme la tension de surface est nulle aux pressions supercritiques, ces structures résultent d'un équilibre entre les instabilités de Rayleigh-Taylor et de la viscosité.

La figure VI.7 représente la surface de l'interface entre l'oxygène et les gaz chauds obtenus par rétroéclairage à 30 et 60 bars. On peut distinguer sur l'image à pression subcritique les gouttes et une structure de type filament qu'on ne retrouve pas sur la structure supercritique.

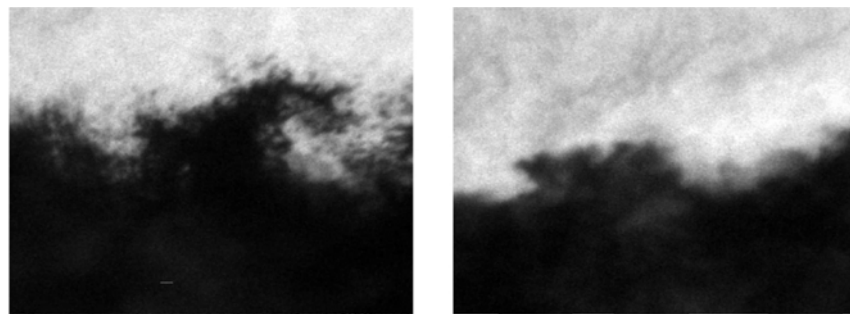


FIGURE VI.7 – Interface entre l'oxygène dense et la flamme obtenue par rétroéclairage à 30 bar à gauche et 60 bar à droite. L'image est réalisée sur un carré de  $11 \times 11 \text{ mm}$  et  $512 \times 512$  pixels [HOG<sup>+</sup>06].

La figure VI.8 présente les résultats par ombroscopie à 30 et 60 bars. Le jet dense

s'ouvre plus à la pression subcritique qu'à la pression supercritique et les instabilités sont de plus forte amplitude. Les méthodes de visualisation de l'oxygène gazeux par

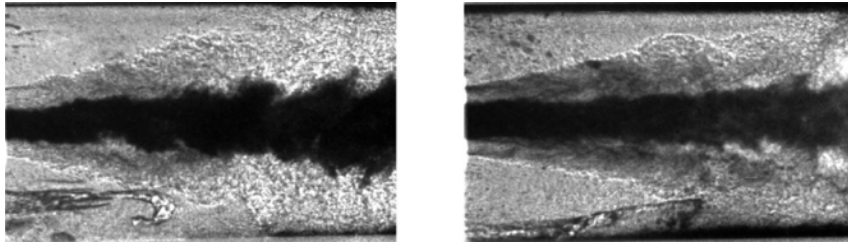


FIGURE VI.8 – Évolution du régime d'injection en fonction de la pression [HOG<sup>+</sup>06].

PLIF n'ont pas été concluantes à pression supercritique. L'augmentation du bruit du signal lors de la montée en pression ne permet pas de mettre en œuvre cette méthode [CSB<sup>+</sup>01]. L'émission Raman spontanée est par contre exploitable dans cette gamme de pression ce qui permet de récolter des informations sur la présence du jet dense d'oxygène en accord avec les mesures effectuées par les méthodes de rétro-éclairage.

En régime supercritique, le jet dense se maintient jusqu'à une distance de 20 diamètres  $D_{LOX}$ . La queue du jet supercritique diffère également du cas subcritique. En régime subcritique le jet se finit quand tout le dard a été atomisé et se finit par un nuage de gouttes tandis qu'en régime supercritique le jet se casse en gros amas denses qui sont lâchés périodiquement. Ce constat a également été fait sur d'autres configurations LOX/GH2 supercritiques par exemple par Oswald sur le banc du DLR [OSB<sup>+</sup>06].

### Structure de la flamme

L'émission lumineuse augmente de près de 40% entre les cas à 30 bar et les cas à 60 bar. Ceci est lié à l'augmentation des taux de réaction chimique avec la pression. Cette augmentation a des conséquences sur les diagnostics possibles, l'émission propre de la flamme pouvant bruyamment perturber les autres mesures, si elle n'est pas filtrée.

Les mesures par PLIF-OH effectuées par le laboratoire EM2C sur le banc MASCOTTE donnent des informations sur la stabilisation de la flamme au niveau de la lèvre de l'injecteur [SSRC06]. La figure VI.9 présente les différentes situations observées pendant cette campagne. La position du point d'attache de la flamme varie sur la lèvre et la flamme peut également être légèrement détachée, jusqu'à 1 mm. Ces mesures montrent également que dans un premier temps la flamme se referme légèrement vers le jet dense d'oxygène.

Les mesures de chimiluminescence OH et de PLIF OH permettent également d'avoir des images de la structure de la flamme en aval des injecteurs dans la chambre de combustion. Après la zone de recirculation de la lèvre de l'injecteur, la flamme s'ouvre avec un angle que l'on peut estimer entre 5° et 8° à partir des transformées d'Abel des champs moyens, comme on peut le voir sur la figure

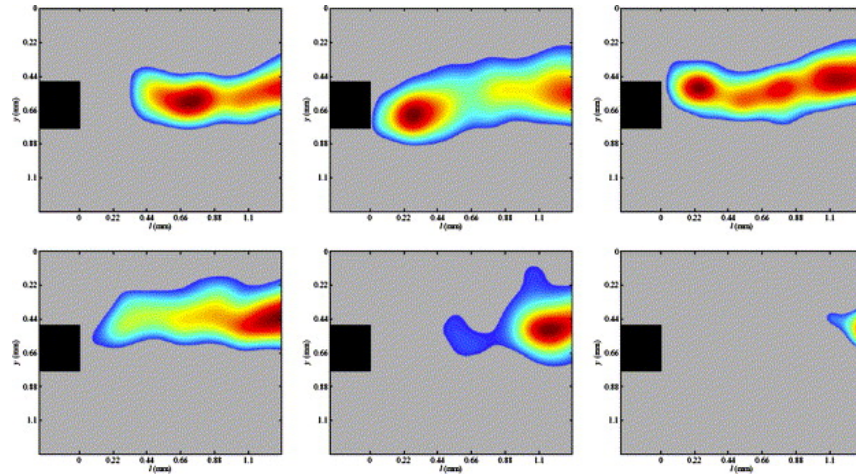


FIGURE VI.9 – Images obtenues par PLIF-OH au niveau de la lèvre de l'injecteur [SSRC06]. L'oxygène est situé au dessus de la lèvre et l'hydrogène en dessous.

VI.10 [JTS<sup>+</sup>00, CJS<sup>+</sup>06, GBV01a]. Cette ouverture est beaucoup plus faible que l'angle d'ouverture en régime subcritique. Les visualisations de chimiluminescence

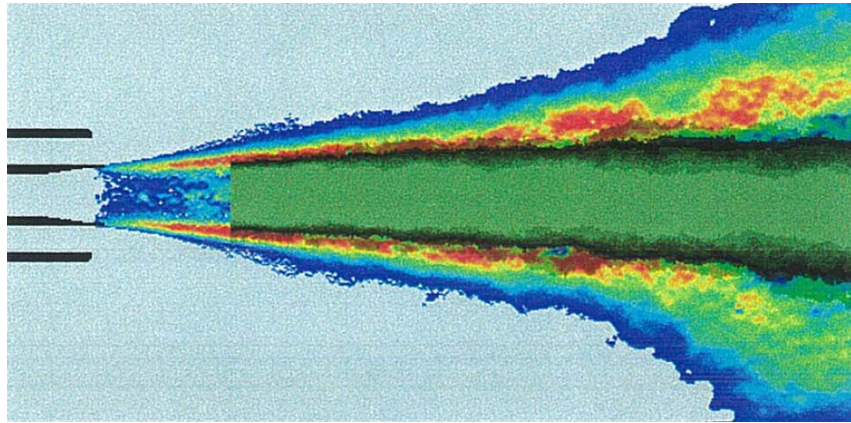


FIGURE VI.10 – Transformée d'Abel du champ moyen de chimiluminescence OH et position moyenne du jet dense au centre tirée de [CJS<sup>+</sup>06].

OH donnent également une indication du taux de réaction de OH dans la flamme en fonction de l'intensité du signal. En régime supercritique, la zone la plus réactive se trouve à la périphérie du jet dense qui apparaît en rouge sur la figure VI.10.

**Mode de combustion** Aux pressions subcritiques, la combustion a lieu à la surface des gouttes qui s'évaporent. Les gouttes conservant une certaine inertie lors de l'atomisation, elles pénètrent dans l'écoulement gazeux. La zone de combustion est alors très épaisse comme on peut le voir sur la figure VI.11. Ce phénomène d'atomisation en fines gouttes n'existe pas aux pressions supercritiques. Les structures se développent alors à la surface du jet dense et ne s'en séparent pas. La combustion

a alors lieu à la surface du jet dense avec une épaisseur de l'ordre du millimètre, comme illustré sur la figure VI.11 [HOG<sup>+</sup>06].

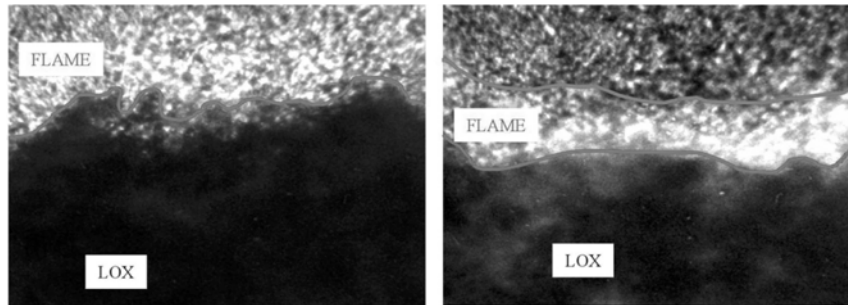


FIGURE VI.11 – Évolution du régime d'injection en fonction de la pression [HOG<sup>+</sup>06].

## VI.2 Équations et modèles des simulations aux grandes échelles multifluides supercritiques

Le développement des nouvelles technologies passe de plus en plus souvent par une étape d'étude d'amont par simulation numérique. Les coûts relatifs des expériences et des simulations numériques combinés à l'explosion de la puissance de calcul disponible font que cette étape prend une part croissante dans la conception. Les différents calculs RANS réalisés en régimes supercritiques n'ont pas permis d'atteindre un seuil satisfaisant de fiabilité par rapport aux données expérimentales pour les envisager comme un outil de conception. En particulier ces calculs RANS ont tendance à sous estimer l'ouverture de la flamme ce qui conduit à surestimer sa longueur et on ne peut pas étudier les instabilités. Or ces faiblesses concernent justement les questions auxquelles doit répondre la simulation de manière à optimiser la masse de la chambre de combustion et son circuit de refroidissement. Ces problèmes des simulations RANS peuvent être en partie attribués au caractère fortement instationnaire, anisotrope et multiéchelle des phénomènes à l'œuvre dans les chambres de combustion. L'augmentation de la puissance de calcul permet l'utilisation de maillages plus fins et de méthodes de simulations aux grandes échelles qui apparaissent comme des solutions possibles.

### VI.2.1 Modélisation de la turbulence

La turbulence est caractérisée par une répartition de l'énergie sur un spectre continu d'échelles de longueur. L'énergie est portée principalement par les plus grandes échelles du calcul, on appelle échelle intégrale l'échelle qui porte le maximum d'énergie. Dans le cadre de la turbulence homogène isotrope, cette échelle intégrale correspond à l'échelle où l'énergie est injectée. Cette énergie est ensuite transmise via le phénomène de cascade d'énergie vers les plus petites échelles. Ce transfert a lieu jusqu'à l'échelle de Kolmogorov pour laquelle les phénomènes de diffusion deviennent prépondérants. L'énergie est alors dissipée au niveau de l'échelle de Kolmogorov qui est donc la plus petite échelle spatiale porteuse d'énergie.

On distingue trois grandes catégories de simulation de la turbulence. D'un côté celle où toutes les échelles sont représentées est appelée Direct-Numerical Simulation (DNS). De l'autre côté on trouve les simulations Reynolds Average Navier-Stokes (RANS) où seul le champ moyen est calculé et toutes les échelles sont modélisées. Et la troisième catégorie est un intermédiaire entre ces deux extrêmes. Les grandes échelles sont calculées tandis que les plus petites échelles où la dissipation a lieu sont modélisées. Ce type de simulation est alors appelée Simulation aux Grandes Échelles (SGE) ou Large Eddy Simulation en anglais (LES). La répartition entre les échelles résolues et modélisées dans les simulations aux grandes échelles est représentée sur la figure VI.12.

Lorsque la turbulence est non isotrope, comme dans des couches de mélange, les processus de transfert d'énergie entre échelles sont plus complexes. On assiste,

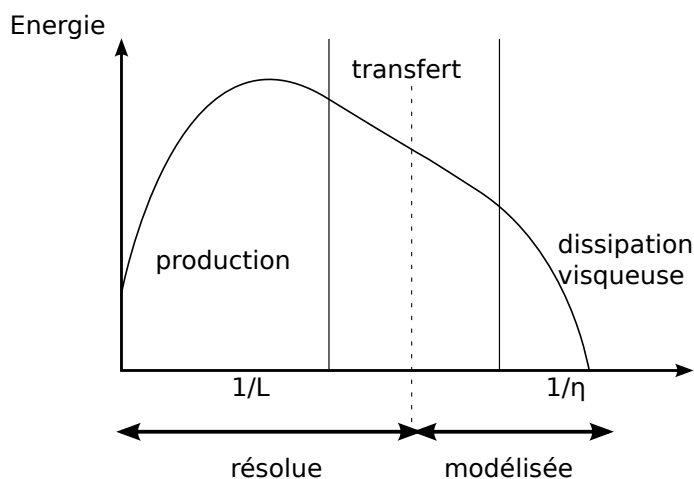


FIGURE VI.12 – Spectre d'énergie de la turbulence homogène isotrope et répartition entre énergie modélisée et résolue pour la LES

en effet, à des transferts d'énergie des petites échelles vers les plus grandes. Typiquement dans une couche de mélange, la taille de l'échelle intégrale est donnée par l'épaisseur de la couche de mélange qui croît au fur et à mesure que cette dernière se développe. La modélisation de la turbulence étant peu voire incapable de créer ce phénomène de cascade inverse, il est nécessaire de capturer les petites échelles de ce phénomène. Dans les applications de désintégration et de combustion de jets coaxiaux, la croissance de la couche de mélange est un phénomène clé du développement de l'écoulement. Il est donc important lors du choix de l'échelle de basculement entre résolution et modélisation de prendre une échelle suffisamment petite pour que les processus de croissance de la couche de mélange puissent être résolus.

## Équations de conservation

Les équations de transport d'un bi-fluides compressibles ont été étudiées dans le chapitre V de cette thèse. Dans le cadre des solveurs à volume fini, les inconnues correspondent aux grandeurs conservatives  $((\rho_{ij})_{j,i}, \rho \mathbf{v}, \rho E)$ . La masse volumique partielle  $\rho_{ij}$  d'une espèce  $i$  dans un fluide  $j$  est donnée par le produit de la fraction massique du fluide  $j$  avec la fraction massique relative de l'espèce  $i$  dans ce fluide et la masse volumique totale

$$\rho_{ij} = \rho Z_j Y_i \quad (\text{VI.3})$$

Le jeu d'équations de conservation est donné par

$$\partial_t(\rho) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (\text{VI.4})$$

$$\partial_t(\rho Z_j) + \nabla \cdot (\rho Z_j \mathbf{v}) = \rho \dot{Z}_j, \quad j = 1, 2 \quad (\text{VI.5})$$

$$\partial_t(\rho Z_j Y_{ij}) + \nabla \cdot (\rho Z_j Y_{ij} \mathbf{v}) = -\nabla \cdot \mathcal{J}_{ij} + M_i \dot{\omega}_{ij} + \rho \dot{Y}_{ij}, \quad 1 \leq i \leq n^e, \quad (\text{VI.6})$$

$$\partial_t(\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) = -\nabla P + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} \quad (\text{VI.7})$$

$$\partial_t(\rho E) + \nabla \cdot (\rho E \mathbf{v}) = -\nabla \cdot (\mathcal{Q} + (P\mathbf{I} - \boldsymbol{\tau}) \cdot \mathbf{v}). \quad (\text{VI.8})$$

où  $\rho$  est la masse volumique moyenne du mélange,  $\mathbf{v}$  est la vitesse du fluide,  $P$  la pression,  $\boldsymbol{\tau}$  le tenseur visqueux,  $Y_{ij}$  les fractions massiques des espèces  $1 \leq i \leq n^e$  dans le fluide  $j$ ,  $\mathcal{J}_{ij}$  leur flux de diffusion,  $M_i$  leur masse molaire et  $\dot{\omega}_{ij}$  le terme source chimique et l'énergie massique totale est donnée par  $E = (e + \frac{1}{2}|\mathbf{v}|^2)$  et  $\mathcal{Q}$  le flux de chaleur.

### Opérateur de filtrage et moyenne de Favre

Dans le cadre des simulations aux grandes échelles seules les plus grandes échelles sont résolues de manière à réduire le temps de calcul. Pour obtenir le système d'équations à résoudre, il est nécessaire d'appliquer un opérateur de filtrage aux équations classiques.

L'opérateur de filtrage peut se noter

$$\overline{Q}(x) = \int Q(x^*) F(x - x^*) dx^*. \quad (\text{VI.9})$$

On peut définir la partie sous-maille  $Q'$  :

$$Q = \overline{Q} + Q'. \quad (\text{VI.10})$$

Pour des fluides compressibles on utilise également l'opérateur de moyenne de Favre : la grandeur  $Q$ , est alors décomposée en :

$$Q = \tilde{Q} + Q'', \quad (\text{VI.11})$$

avec

$$\tilde{Q} = \frac{\rho \overline{Q}}{\bar{\rho}}. \quad (\text{VI.12})$$

L'opérateur de moyenne commute avec les opérateurs de dérivation mais ne commute pas avec le produit.

Dans le cadre de nos simulations nous n'utilisons pas de filtrage explicite des équations mais un filtrage implicite par la taille de maille.



## Équations moyennées au sens de Favre

Les équations de conservation des simulations aux grandes échelles sont obtenues en appliquant l'opérateur de filtrage aux équations classiques [PV05]. On obtient alors le système d'équations pour les simulations multifluides aux grandes échelles

$$\partial_t(\bar{\rho}) + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{\mathbf{v}}) = 0 \quad (\text{VI.13})$$

$$\partial_t(\bar{\rho} \tilde{Z}_j) + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{Z}_j \tilde{\mathbf{v}}) = \nabla \cdot \left[ \bar{\rho} \left( \tilde{Z}_j \tilde{\mathbf{v}} - \widetilde{Z_j \mathbf{v}} \right) \right] + \overline{\rho \dot{Z}_j}, \quad (\text{VI.14})$$

$$\partial_t(\bar{\rho} \tilde{Z}_j \tilde{Y}_{ij}) + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{Z}_j \tilde{Y}_{ij} \tilde{\mathbf{v}}) = \nabla \cdot \left[ \bar{\rho} \left( \tilde{Z}_j \tilde{Y}_{ij} \tilde{\mathbf{v}} - \widetilde{Z_j Y_{ij} \mathbf{v}} \right) \right] - \nabla \cdot \bar{\mathcal{J}}_{ij} + M_i \bar{\omega}_{ij} + \overline{\rho \dot{Y}_{ij}}, \quad (\text{VI.15})$$

$$\partial_t(\bar{\rho} \tilde{\mathbf{v}}) + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{\mathbf{v}} \otimes \tilde{\mathbf{v}}) = \nabla \cdot \left[ \bar{\rho} \left( \tilde{\mathbf{v}} \otimes \tilde{\mathbf{v}} - \widetilde{\mathbf{v} \otimes \mathbf{v}} \right) \right] - \nabla \bar{P} + \nabla \cdot \bar{\boldsymbol{\tau}}, \quad (\text{VI.16})$$

$$\partial_t(\bar{\rho} \tilde{E}) + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{E} \tilde{\mathbf{v}}) = \nabla \cdot \left[ \bar{\rho} \left( \tilde{E} \tilde{\mathbf{v}} - \widetilde{E \mathbf{v}} \right) \right] - \nabla \cdot (\bar{\boldsymbol{\mathcal{Q}}} + \bar{P} \tilde{\mathbf{v}} - \bar{\boldsymbol{\tau}} \cdot \tilde{\mathbf{v}}). \quad (\text{VI.17})$$

avec une approximation sur  $\bar{P} \simeq P(\bar{\rho}, \tilde{T}, \tilde{Y}_i)$  qui est analysée par Selle *et al.* [SOBH07]. On fait également les hypothèses  $\bar{P} \tilde{\mathbf{v}} = \bar{P} \tilde{\mathbf{v}}$  et  $\bar{\boldsymbol{\tau}} \cdot \tilde{\mathbf{v}} = \bar{\boldsymbol{\tau}} \cdot \tilde{\mathbf{v}}$ .

## Flux de diffusion moléculaire filtrés

Les flux de diffusion faisant intervenir des produits des différentes variables, les flux filtrés ne correspondent pas exactement aux flux des variables filtrées. Néanmoins cette erreur est négligeable par rapport aux autres points de modélisation de la turbulence et on pourra donc faire cette simplification. Dans les simulations aux grandes échelles réalisées on n'utilisera pas les flux de diffusion non idéaux mais une évaluation à partir des gradients des fractions massiques sans terme croisé. Cette approximation est en général invisible car les flux laminares sont petits face à la diffusion turbulente. Ces flux sont renormalisés de façon à avoir  $\sum \bar{\mathcal{J}}_{ij} = 0$

$$\bar{\mathcal{J}}_{ij} = \bar{\rho} \tilde{\alpha}_j \left( \bar{D}_{ij} \nabla \tilde{Y}_{ij} - \tilde{Y}_{ij} \sum_{k=1}^{n^e} \bar{D}_{kj} \nabla \tilde{Y}_{kj} \right) \quad (\text{VI.18})$$

On utilise une modélisation du flux de diffusion de chaleur suivant le gradient de température filtrée.

$$\bar{\boldsymbol{\mathcal{Q}}} = -\bar{\lambda} \nabla \tilde{T} + \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^{n^e} h_{kj} \bar{\mathcal{J}}_{kj} \quad (\text{VI.19})$$

Le tenseur des contraintes visqueuses est aussi obtenu en négligeant les effets des permutations entre le filtrage et le produit des grandeurs.

$$\bar{\boldsymbol{\tau}} = \bar{\mu}_l (\nabla \tilde{\mathbf{v}} + {}^t \nabla \tilde{\mathbf{v}}) - \frac{2}{3} \bar{\mu}_l \nabla \cdot \tilde{\mathbf{v}} \mathbf{I} \quad (\text{VI.20})$$

En introduisant le tenseur des déformations  $\mathbf{S}$  défini par

$$\tilde{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} (\nabla \tilde{\mathbf{v}} + {}^t \nabla \tilde{\mathbf{v}}) \quad (\text{VI.21})$$

on peut réécrire l'équation (VI.20)

$$\bar{\boldsymbol{\tau}} = 2\bar{\mu}_l \tilde{\mathbf{S}} - \frac{2}{3} \bar{\mu}_l \text{Tr}(\tilde{\mathbf{S}}) \quad (\text{VI.22})$$

### Fermeture des équations pour la LES

Les équations pour le champ moyen ressemblent aux équations initiales pour le champ total. Elles font néanmoins intervenir de nouveaux termes qui proviennent de la non-commutation de l'opérateur de filtrage et du produit.

- la partie non-résolue du tenseur de Reynolds :  $\left[ \bar{\rho} \left( \tilde{\mathbf{v}} \otimes \tilde{\mathbf{v}} - \widetilde{\mathbf{v} \otimes \mathbf{v}} \right) \right]$
- la partie non-résolue du flux d'espèces pour chaque fluide :  $\left[ \bar{\rho} \left( \widetilde{Z_j Y_{ij} \tilde{\mathbf{v}}} - \widetilde{Z_j Y_{ij} \mathbf{v}} \right) \right]$
- la partie non-résolue du flux d'énergie :  $\left[ \bar{\rho} \left( \widetilde{E \tilde{\mathbf{v}}} - \widetilde{E \mathbf{v}} \right) \right]$

Il est nécessaire de modéliser ces termes pour pouvoir fermer les équations de conservation. Cette fermeture se fait en utilisant l'hypothèse de Boussinesq

$$\bar{\rho} \left( \tilde{\mathbf{v}} \otimes \tilde{\mathbf{v}} - \widetilde{\mathbf{v} \otimes \mathbf{v}} \right) = 2\bar{\rho} \nu_t \left( \tilde{\mathbf{S}} - \frac{1}{3} \text{Tr}(\tilde{\mathbf{S}}) \mathbf{I} \right), \quad (\text{VI.23})$$

$$\bar{\rho} \left( \widetilde{Z_j Y_{ij} \tilde{\mathbf{v}}} - \widetilde{Z_j Y_{ij} \mathbf{v}} \right) = \bar{\rho} \tilde{\alpha}_j \left( \frac{\nu_t}{\text{Sc}_i^t} \nabla \tilde{Y}_{ij} - \tilde{Y}_{ij} \sum_{k=1}^{n^e} \frac{\nu_t}{\text{Sc}_k^t} \nabla \tilde{Y}_{kj} \right), \quad (\text{VI.24})$$

$$\bar{\rho} \left( \widetilde{E \tilde{\mathbf{v}}} - \widetilde{E \mathbf{v}} \right) = - \frac{\nu_t}{\text{Pr}^t} \nabla \tilde{T} + \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^{n^e} h_{kj} \bar{\rho} \left( \widetilde{Z_j Y_{kj} \tilde{\mathbf{v}}} - \widetilde{Z_j Y_{kj} \mathbf{v}} \right), \quad (\text{VI.25})$$

où  $\nu_t$  est la viscosité turbulente sous maille, les  $\text{Sc}_i^t$  sont les nombres de Schmidt turbulents des espèces  $1 \leq i \leq n^e$  et  $\text{Pr}^t$  le nombre de Prandtl turbulent.

### Modélisation de la viscosité turbulente sous maille $\nu_t$

Ces fermetures reposent sur l'évaluation d'une viscosité turbulente sous maille  $\nu_t$ . Cette dernière est évaluée à partir des vitesses résolues. Nous avons utilisé deux formulations : celle de Smagorinsky et le modèle WALE.

Dans le modèle de Smagorinsky [Sma63], la viscosité turbulente sous-maille est calculée par

$$\nu_t = (C_s \Delta)^2 \sqrt{\tilde{\mathbf{S}} : \tilde{\mathbf{S}}} \quad (\text{VI.26})$$

où  $\Delta$  est la taille de maille caractéristique évaluée à partir du volume des cellules  $\Delta = V^{1/3}$  et  $C_s$  est une constante qui varie entre 0,1 et 0,2 et dépend de la topologie

de l'écoulement. Ce modèle est adapté à la turbulence homogène isotrope, mais est connu pour être trop dissipatif dans les zones proches des parois et dans les couches de cisaillement pur [PV05, ND99].

Les écoulements calculés dans cette thèse correspondent principalement à des jets qui conduisent à l'étude de couches de mélange cisaillées. Par conséquent, nous avons également utilisé le modèle Wall Adaptive Local Eddy-Viscosity (WALE) introduit par Nicoud et Ducros [ND99]. Le modèle WALE est conçu pour faire décroître la viscosité turbulente vers zéro en paroi et pour ne pas produire de viscosité turbulente dans des couches de cisaillement pur. Il repose sur un tenseur  $\tilde{\mathbf{s}}$  évalué à partir des gradients de vitesses filtrées selon la formule

$$\tilde{s}_{ij} = \frac{1}{2} \sum_k \left( \frac{\widetilde{\partial v_i}}{\partial x_k} \frac{\widetilde{\partial v_k}}{\partial x_j} + \frac{\widetilde{\partial v_j}}{\partial x_k} \frac{\widetilde{\partial v_k}}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{3} \sum_{kl} \frac{\widetilde{\partial v_l}}{\partial x_k} \frac{\widetilde{\partial v_k}}{\partial x_l} \delta_{ij} \quad (\text{VI.27})$$

La viscosité turbulente sous maille est ensuite calculée par

$$\nu_t = (C_w \Delta)^2 \frac{(\tilde{\mathbf{s}} : \tilde{\mathbf{s}})^{3/2}}{(\tilde{\mathbf{S}} : \tilde{\mathbf{S}})^{5/2} + (\tilde{\mathbf{s}} : \tilde{\mathbf{s}})^{5/4}}, \quad (\text{VI.28})$$

où  $C_w$  est une constante. On fixera cette constante à 0,4929 comme Ruiz pour une configuration MASCOTTE supercritique [Rui12].

## VI.2.2 Modélisation de la combustion turbulente

Les phénomènes de combustion reposent sur trois éléments, un fuel, un oxydant et une source d'énergie. Les réactions chimiques n'ont pas lieu si ces trois éléments ne sont pas réunis au même endroit au même instant. Dans le cas laminaire, les phénomènes de mélange et de mise en contact sont principalement contrôlés par les diffusions moléculaires et thermique. Dans le cas d'une flamme laminaire de prémélange on peut ainsi relier l'épaisseur de la flamme  $\delta_L^0$  et la vitesse de flamme  $S_L^0$  à la diffusion moléculaire  $D$  et au taux de consommation  $\dot{\omega}_c$

$$S_L^0 \propto \sqrt{D \dot{\omega}_c}, \quad \delta_L^0 \propto \frac{D}{S_L^0}. \quad (\text{VI.29})$$

Dans le cadre de fluide turbulent la situation est plus complexe. En parallèle des phénomènes de diffusion, l'écoulement peut potentiellement brasser à l'échelle moléculaire les réactifs et une source d'énergie de manière à alimenter la flamme.

### Régimes de combustion turbulente

Afin d'étudier l'interaction entre la turbulence et la diffusion moléculaire dans la combustion turbulente il est nécessaire d'introduire les temps caractéristiques des deux phénomènes.

- le temps caractéristique chimique est défini à partir de l'épaisseur et de la vitesse de la flamme laminaire

$$\tau_c = \frac{\delta_L^0}{S_L^0} \quad (\text{VI.30})$$

- le temps caractéristique pour des tourbillons de la taille de l'échelle de Kolmogorov  $\eta$  est :

$$\tau_\eta = \frac{\eta}{u'_\eta} \quad (\text{VI.31})$$

- le temps caractéristique pour des tourbillons de l'ordre de l'échelle intégrale  $l_t$  est :

$$\tau_{l,t} = \frac{l_t}{u'_l} \quad (\text{VI.32})$$

On définit ensuite les trois nombres sans dimension suivants :

- Damköhler  $Da$

$$Da = \frac{\tau_{t,l}}{\tau_c} \quad (\text{VI.33})$$

- Karlovitz  $Ka$

$$Ka = \frac{\tau_c}{\tau_{t,\eta}} \quad (\text{VI.34})$$

- Reynolds  $Re$

$$Re = \frac{u'_l l_t}{\nu} = Da^2 Ka^2 \quad (\text{VI.35})$$

On peut mettre en évidence trois régimes distincts en fonction de ces nombres sans dimension [VV02].

Si  $Ka < 1$  et  $Da > 1$  on est dans le régime de flammelettes : le temps caractéristique de la réaction chimique est plus petit que les temps turbulents. On est dans une situation où la turbulence n'influence pas la réaction, elle transporte seulement les produits.

Si  $Ka > 1$  et  $Da \approx 1$  on est dans le régime de flamme épaissie. La taille caractéristique des plus petits tourbillons est inférieure à l'épaisseur de la flamme. Ils épaississent la flamme en augmentant la diffusivité thermique et moléculaire.

Si  $Ka > 100$  et  $Da \gg 1$  on trouve le régime de combustion distribuée. La turbulence perturbe la zone de réaction on ne peut plus identifier de front de flamme.

Pour nos applications, les réactions chimiques sont plus rapides que la turbulence et le régime de flammelette est une description appropriée de la combustion. En grossissant suffisamment la zone de réaction, il est donc possible de se ramener à une étude de flamme de prémélange ou de diffusion laminaire. Cette propriété justifie les études des flammes étirées de diffusion effectuées dans le chapitre IV.

L'épaisseur de flamme de diffusion peut varier en fonction de l'étirement entre le micromètre et la centaine de micromètres. Compte tenu des tailles de maille utilisées dans l'approche aux grandes échelles, la taille d'une cellule est en général supérieure à l'épaisseur de flamme. Il faut donc, à partir des grandeurs moyennes d'une cellule,

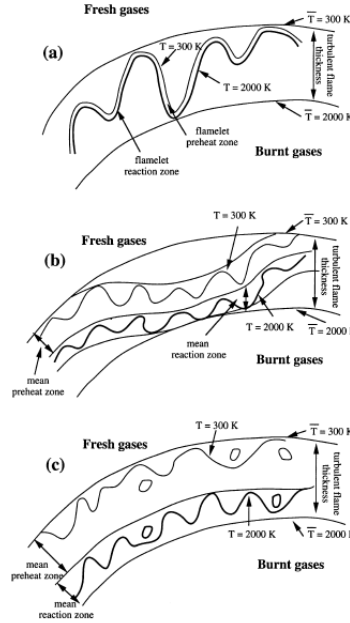


FIGURE VI.13 – Les différents régimes de combustion par Veynante et Vervisch tiré de [VV02] : a) flammelette b) flamme épaissie c) combustion distribuée

remonter au taux de production global de la cellule. L'enjeu de la modélisation de la combustion turbulente est d'utiliser au mieux les connaissances des structures de flammes laminares dans la reconstruction des taux de production chimique de la cellule à partir des grandeurs moyennées.

## Arrhénius

Les schémas réactionnels peuvent se décomposer en de nombreuses réactions chimiques dont il faut calculer les taux d'avancement. Dans le cadre d'une cinétique chimique simplifiée avec un combustible  $F$  un oxydant  $O$  donnant un produit  $P$  :



La loi d'Arrhénius relie les taux de réaction aux concentrations des espèces présentes avec une loi de la forme :

$$\dot{\omega} = A[C_F]^{\nu_F}[C_O]^{\nu_O}T^\alpha \exp\left(-\frac{T_a}{T}\right) \quad (\text{VI.37})$$

où  $A$  est une constante, et  $T_a$  une température d'activation et  $[C_F]$ ,  $[C_O]$  les concentrations du fuel et de l'oxydant.

Une adaptation simple de ce modèle à la LES consiste à utiliser les grandeurs moyennées. Si l'on réécrit l'équation VI.37 en utilisant les fractions massiques et qu'on la moyenne on obtient alors :

$$\bar{\dot{\omega}} = A\bar{\rho}^2 \frac{\widetilde{Y_F}^{\nu_F}}{M_F} \frac{\widetilde{Y_O}^{\nu_O}}{M_O} \widetilde{T}^\alpha \exp\left(-\frac{T_a}{\widetilde{T}}\right) \quad (\text{VI.38})$$

Cette version simplifiée du modèle d'Arrhénius suppose un mélange parfait des gaz frais dans chaque maille. Il est possible de l'adapter pour prendre en compte un facteur de mélange sous-maille  $(\widetilde{Y_O\widetilde{Y_F}} - \widetilde{Y_O}\widetilde{Y_F}) / (\widetilde{Y_O}\widetilde{Y_F})$  :

$$\bar{\omega} = A\bar{\rho}^2 \widetilde{Y_F}^{\nu_F} \widetilde{Y_O}^{\nu_O} \widetilde{T}^\alpha \exp\left(-\frac{T_a}{\widetilde{T}}\right) \left[1 + \frac{\widetilde{Y_O\widetilde{Y_F}} - \widetilde{Y_O}\widetilde{Y_F}}{\widetilde{Y_O}\widetilde{Y_F}}\right]. \quad (\text{VI.39})$$

Cette formulation nécessite cependant d'avoir accès à l'information de mélange sous maille  $(\widetilde{Y_O\widetilde{Y_F}} - \widetilde{Y_O}\widetilde{Y_F}) / (\widetilde{Y_O}\widetilde{Y_F})$  qui peut par exemple être transportée dans le calcul.

### Modèle de flamme épaissie pour la LES

Appelé en anglais TFLES pour Thickened Flame LES, l'idée de ce modèle est d'épaissir artificiellement la zone de réaction de la flamme turbulente pour que celle-ci soit résolue sur plusieurs mailles du maillage. En utilisant pour la vitesse de flamme laminaire :

$$S_L^0 \propto \sqrt{D\bar{\omega}}, \quad \delta_L^0 \propto \frac{D}{S_L^0}, \quad (\text{VI.40})$$

une manière d'épaissir la flamme est de multiplier par  $F$  le coefficient de diffusion tout en faisant attention de préserver la vitesse du front de flamme. On introduit alors un terme d'efficacité  $E$  qui est là pour compenser le fait que la vitesse de flamme laminaire est différente de la vitesse de flamme turbulente. L'équation (VI.15) devient :

$$\partial_t(\bar{\rho}\widetilde{Z_j\widetilde{Y_{ij}}}) + \nabla \cdot (\bar{\rho}\widetilde{Z_j\widetilde{Y_{ij}}}\widetilde{\mathbf{v}}) = \nabla \cdot \left[ \bar{\rho} \left( \widetilde{Z_j\widetilde{Y_{ij}}}\widetilde{\mathbf{v}} - \widetilde{Z_j\widetilde{Y_{ij}}}\mathbf{v} \right) \right] - \nabla \cdot (F\overline{\mathcal{J}_{ij}}) + \frac{E}{F}M_i\bar{\omega}_{ij} + \overline{\rho\dot{Y}_{ij}} \quad (\text{VI.41})$$

De manière à cibler l'action de la TFLES et n'augmenter la diffusion que dans la zone de flamme un senseur  $\Omega$ , par exemple

$$\Omega = Y_F^{\nu_F} Y_O^{\nu_O} \exp\left(-\Gamma \frac{T_a}{T}\right), \quad (\text{VI.42})$$

peut être utilisé dans la détermination du facteur multiplicatif  $F$  qui pourra alors s'écrire

$$F = 1 + (F_{max} - 1)\tanh\left(\beta \frac{\Omega}{\Omega_{max}}\right). \quad (\text{VI.43})$$

### Modèle de relaxation vers l'équilibre

Ce modèle d'évaluation des taux de production chimique repose sur l'évaluation d'un état d'équilibre thermodynamique  $(Y_1^{eq}, \dots, Y_{n^e}^{eq}, T^{eq}, P^{eq})$  à partir de l'état moyen de la maille  $(\widetilde{Y}_1, \dots, \widetilde{Y}_{n^e}, \widetilde{T}, \widetilde{P})$ . Les taux de production chimique des espèces  $1 \leq i \leq n^e$  sont alors donnés par la relation

$$\bar{\omega}_i = \bar{\rho} \left( \frac{1}{\tau_{mol}} + \frac{1}{\tau_{tur}} \right) (Y_i^{eq} - \widetilde{Y}_i) \quad (\text{VI.44})$$

où  $\tau_{\text{mol}}$  est un temps caractéristique lié à la diffusion moléculaire et  $\tau_{\text{tur}}$  un temps caractéristique lié à la turbulence que l'on peut évaluer par analyse dimensionnelle avec

$$\tau_{\text{tur}} = \frac{\nu_t}{C_\mu \mathcal{K}} = \frac{(C_{S/w} \Delta)^2}{\sqrt{C_\mu} \nu_t}, \quad (\text{VI.45})$$

où  $\mathcal{K}$  est l'énergie cinétique sous maille et  $C_\mu$  une constante fixée à 0,09.

### VI.2.3 Modélisation de la pseudo-évaporation de l'oxygène

Dans les applications envisagées dans cette thèse seul l'oxygène est présent aux basses températures, par conséquent on ne considère que l'échange de masse associé à la condensation/évaporation de l'oxygène entre les fluide 1 et 2. Cette démarche est cependant généralisable aux autres espèces et aux cas à plus de deux fluides, par exemple, dans le cas d'une injection de méthane et d'oxygène transcritique. On conserve la réaction d'échange entre fluide (V.107)



à laquelle on associe une constante d'équilibre  $K_\star$  dont la solution pour les fractions massiques d'oxygène à l'équilibre est donnée par

$$(Z_1 Y_{\text{O}_{21}})^{eq} = \frac{1}{1 + K_\star} (Z_1 Y_{\text{O}_{21}} + Z_2 Y_{\text{O}_{22}}), \quad (\text{VI.47})$$

$$(Z_2 Y_{\text{O}_{22}})^{eq} = \frac{K_\star}{1 + K_\star} (Z_1 Y_{\text{O}_{21}} + Z_2 Y_{\text{O}_{22}}). \quad (\text{VI.48})$$

Pour notre étude de faisabilité nous avons conservé la forme de la constante d'équilibre décrite en (V.108). Le choix de cette constante mériterait une étude propre qui n'a pas été réalisée dans cette thèse mais qui fait partie des perspectives possibles.

De façon à éviter des instabilités lors de la transition dense-dilué de l'oxygène, une approche de relaxation vers l'équilibre a été préférée à l'approche cinétique utilisée précédemment. Les taux de réaction sont alors donnés par

$$\bar{\omega}_{\text{O}_{2,1}} = \bar{\rho} \frac{(Z_1 Y_{\text{O}_{21}})^{eq} - \widetilde{Z_1 Y_{\text{O}_{21}}}}{\tau} \quad (\text{VI.49})$$

$$\bar{\omega}_{\text{O}_{2,2}} = \bar{\rho} \frac{(Z_2 Y_{\text{O}_{22}})^{eq} - \widetilde{Z_2 Y_{\text{O}_{22}}}}{\tau} \quad (\text{VI.50})$$

Le temps caractéristique  $\tau$  n'est pas estimé à partir de considérations physiques mais à partir du pas de temps des simulations, avec typiquement  $\tau \simeq 3\Delta_t$ .

## VI.3 Simulation aux Grandes Échelles de MASCOTTE en condition supercritique

La configuration MASCOTTE supercritique est un cas simplifié et représentatif du fonctionnement d'un moteur cryotechnique. La taille de l'échelle intégrale reste limitée comparée à des cas réels de chambre de combustion cryotechnique. Cela permet de choisir une échelle de transition, entre la résolution et la modélisation, suffisamment petite pour capturer la plupart des phénomènes de croissance des couches de mélange tout en conservant un coût global du calcul raisonnable.

Par ailleurs, les différentes campagnes expérimentales fournissent une vaste banque de données pour évaluer la qualité des résultats des simulations.

### VI.3.1 Configuration de la simulation numérique

#### Géométrie

On considère pour cette simulation le boîtier MASCOTTE HP dans sa configuration de 2006 avec la sortie de l'injecteur coaxial à ras du fond de la chambre. La géométrie de la chambre complète est présentée sur la figure VI.14. On calculera une configuration allant des derniers centimètres des injecteurs au début de la tuyère amorcée. Ce choix permet de retrouver les modes propres acoustiques de la chambre.



FIGURE VI.14 – Boîtier MASCOTTE HP complet avec divergent

L'injecteur est coaxial avec l'injection de l'oxygène froid au centre entourée de l'injection d'hydrogène gazeux comme présenté sur la figure VI.15. L'ensemble des dimensions, adimensionnées par le diamètre d'oxygène, est donné dans le tableau VI.3.

D1	D2	D3	D4	L1	L2
0,72 $D_{LOX}$	$D_{LOX}$	1,15 $D_{LOX}$	2, $D_{LOX}$	$D_{LOX}$	2, $D_{LOX}$

TABLE VI.3 – Dimensions de l'injecteur coaxial



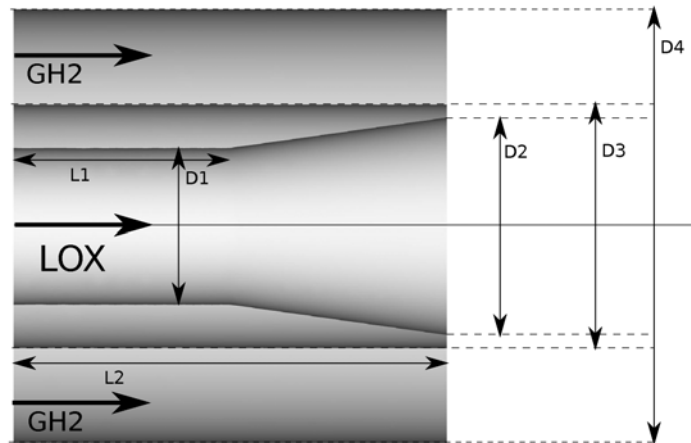


FIGURE VI.15 – Géométrie de l'injecteur coaxial

### Point de fonctionnement

Il existe deux points de fonctionnement de MASCOTTE aux pressions supercritiques, le point A60 et le point C60. L'une des difficultés des calculs transcritiques est le grand nombre d'échelles caractéristiques à prendre en compte. La taille des plus petites échelles est plus ou moins indépendante du choix du point de fonctionnement. Les échelles macroscopiques sont par contre différentes et plus facilement identifiables. Ce sont ces échelles qui pilotent la durée du calcul, plus elles sont grandes et plus le calcul sera long à converger. On peut ainsi identifier le temps de parcours de la chambre des gaz brûlés qui dépend du débit entrant et la longueur du jet dense. Pour ces deux échelles, c'est le cas A60 qui présente les plus petits temps caractéristiques. De manière à diminuer le temps global de simulation nous avons donc préféré le cas A60 au cas C60. Les conditions d'injection utilisées sont répertoriées dans le tableau VI.4.

	T (K)	$\dot{m}$ (g/s)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	v (m/s)
oxygène	80	100	1200	8,9
hydrogène	275	65	5,9	200

TABLE VI.4 – Conditions d'injection du cas A60

### Maillage

Le maillage utilisé est constitué d'environ 14 millions de cellules tétraédriques, à l'exception de couches de prismes dans l'injecteur d'hydrogène pour capturer le cisaillement du champ de vitesse en paroi. Une couche de prismes a été utilisée dans l'injecteur d'oxygène dans une étude préliminaire. Elle a favorisé l'apparition d'un

décollement dans le chanfrein et n'a donc pas été conservée. Le diamètre des mailles dans la région proche de l'injecteur coaxial est présenté sur la figure VI.16.

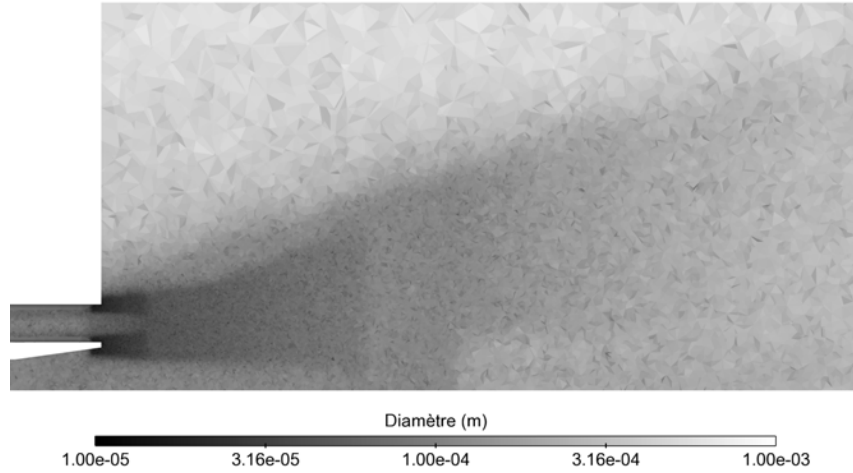


FIGURE VI.16 – Coupe médiane du maillage utilisé colorié par le diamètre des mailles  $D = V^{1/3}$ .

### Méthode numérique

Le code CEDRE employé à l'ONERA est fourni à divers industriels français du domaine aérospace (MBDA, Herakles, Snecma, Astrium-ST). Il est présenté en détail dans un numéro d'Aerospacelab dédié aux codes de calcul de l'ONERA [CED11]. CEDRE est développé pour l'étude des écoulements réactifs turbulents et multiphasiques. Ce code est une plateforme multi-physique qui est composée de plusieurs solveurs, chacun traitant l'un des différents phénomènes physiques, écoulement fluide, phase dispersée, rayonnement ou encore le solide. Dans le cadre de cette thèse, nous avons exclusivement utilisé le solveur CHARME. Le solveur CHARME repose sur une approche volume fini cell centered sur des maillages non structurés. De nombreuses possibilités existent dans les choix de modélisations dans CHARME, on ne présentera que la configuration finale utilisée.

Le schéma d'intégration retenu pour ce calcul est un schéma d'intégration implicite de Runge-Kutta à deux étapes. Ce choix découle de la décision de prendre la configuration d'injecteur réelle avec environ dix points dans l'épaisseur de lèvre et une croissance raisonnable des tailles des mailles. Le pas de temps est fixé à  $2.10^{-8}$  s de manière à avoir un CFL proche de un presque partout pour capturer les phénomènes physiques et en particulier les instabilités de Kelvin-Helmholtz qui naissent aux petites échelles, croissent et génèrent finalement les grandes échelles. On utilise les propriétés du schéma implicite pour ne pas avoir à garantir les critères de stabilité explicites au voisinage de la lèvre d'injection. La résolution du système implicite utilise les méthodes GMRES [SS86].

On utilise une méthode Harten-Lax-van Leer-Contact scheme [TSS94] pour calculer les flux aux faces. Ce schéma, spécialement conçu pour pouvoir traiter d'éventuelles discontinuités, est adapté à notre calcul compte tenu de la présence des forts gradients de densité. Nous avons choisi une approche d'évaluation des différents gradients avec une méthode MUSCL multipente adaptée aux maillages non-structurés [LTMG15]. Cette méthode a été développée à l'ONERA pour répondre au besoin des problèmes diphasiques subcritiques, dont la problématique numérique est similaire à notre cas d'étude.

## Modèles

On conserve l'approche présentée dans le cas de flamme étirée multifluide en représentant le comportement oxygène dense dans un premier fluide par une équation d'état cubique SRK modifiée. Les outils nécessaires ont été implémentés lors de la thèse de L. Matuszewski [Mat11]. La thermodynamique de l'oxygène chaud, de l'hydrogène et des gaz brûlés est représentée par une équation d'état de gaz parfait. Ce choix permet de limiter le coût de la méthode multifluide et d'éviter des problèmes de condensation de l'eau rencontrés dans les flammes étirées de diffusion au chapitre IV.

On utilise ici les flux de diffusion simplifiés présentés dans la partie précédente VI.2.1. On utilise la modélisation de Ely et Hanley pour la viscosité et la conductivité thermique de manière à retrouver des grandeurs cohérentes avec les données du NIST dans l'oxygène froid.

Les modèles de Smagorinsky et WALE ont été testés sur notre configuration. Les différences à court terme n'ont pas été particulièrement visibles. Une étude de l'influence de ces deux modèles nécessiterait deux simulations convergées et ne rentre pas dans les objectifs principaux de cette thèse. Nous avons donc suivi les recommandations de Schmitt [SSRC10], en optant pour le modèle WALE avec une constante  $C_S = 0,4929$  et des nombres de Schmidt et Prandtl turbulents fixés à 0,6.

Pour réduire les coûts de calculs, nous avons décidé de réduire le nombre d'espèces considérées, en ne conservant que l'oxygène, l'hydrogène, l'eau et le radical OH pour retrouver une température maximale de flamme correcte. Ce choix limite l'utilisation de schémas cinétiques et aussi l'approche TFLES. Nous avons donc choisi d'utiliser la méthode de relaxation vers l'équilibre présentée en VI.2.2.

La transition dense-dilué est prise en charge par une méthode de relaxation vers l'équilibre déterminé en fonction de la température qui est détaillée en VI.2.3. Cette méthode a été validée sur des cas RANS où l'influence du choix des différents paramètres est restée très limitée. Nous avons donc opté pour des critères limitant la raideur du système en fixant  $\beta = 3$  et  $T_{ref} = 200$  K.

### VI.3.2 Simulation de la flamme supercritique

La simulation aux grandes échelles a été réalisée sur le calculateur Stelvio de l'ONERA ainsi que sur les heures allouées lors d'un projet GENCI sur la machine CURIE du TGCC au travers de l'allocation de ressources 2015 t20152b7397.

Avant d'effectuer une analyse détaillée des résultats obtenus, on peut s'intéresser aux échelles caractéristiques du calcul.

### Temps caractéristiques

Il est possible de mettre en évidence trois vitesses caractéristiques dans l'écoulement, les vitesses moyennes du jet d'hydrogène et du dard dense d'oxygène au niveau du plan d'injection qui sont respectivement de 200 m/s et de 5 m/s et la vitesse moyenne des gaz brûlés qui est de l'ordre de 20 m/s. Le champ instantané de vitesse est représenté sur la figure VI.17. A partir de la géométrie et des visualisations

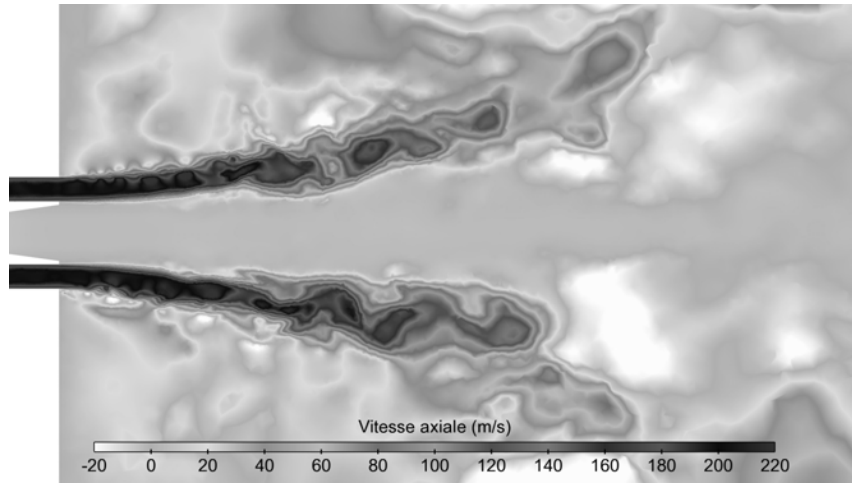


FIGURE VI.17 – Champ instantané de la vitesse axiale dans un plan de coupe.

expérimentales, il est possible d'extraire trois distances caractéristiques correspondantes. Nous pouvons tout d'abord considérer le jet d'hydrogène jusqu'au point d'impact sur la paroi ce qui correspond à 5 cm. Ensuite, la longueur du dard dense est de l'ordre de 10 cm. Enfin, la longueur de la chambre conditionnant le temps de séjour des gaz brûlés est d'environ 50 cm. En recombinaison ces informations on trouve des temps caractéristiques de 0,25 ms pour le jet d'hydrogène, de 20 ms pour le dard d'oxygène et un temps de séjour dans la chambre des gaz brûlés d'environ 25 ms. Ces données sont résumées dans le tableau VI.5 avec le nombre d'itérations correspondant.

### Mode propre acoustique de la chambre

On peut estimer la période du premier mode acoustique de la chambre à partir de la formule

$$T_{chambre}^0 = \frac{2L_{chambre}}{v_{son}}. \quad (VI.51)$$

En prenant une vitesse du son moyenne dans les gaz chauds de l'ordre de 1900 m/s, nous trouvons une période du premier mode acoustique de  $6.10^{-4}$  s.

	hydrogène	oxygène	gaz brûlés
vitesse	200 m/s	5 m/s	20 m/s
longueur	5 cm	10 cm	50 cm
temps	0,25 ms	20 ms	25 ms
itérations	10 000	500 000	1 250 000

TABLE VI.5 – Grandeurs caractéristiques de l'écoulement

### Étude des conditions limites d'entrée

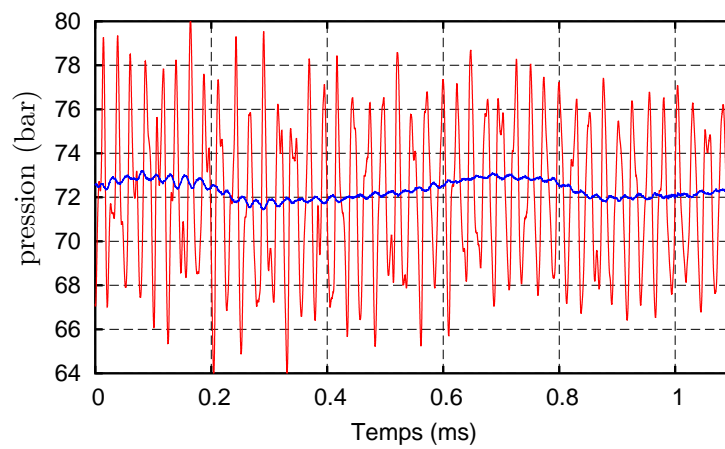


FIGURE VI.18 – Évolution de la pression sur l'entrée d'oxygène (—) et d'hydrogène (—)

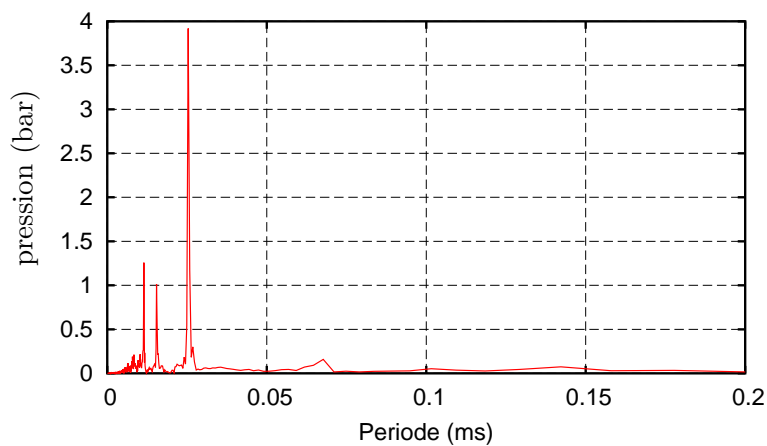


FIGURE VI.19 – Transformée de Fourier du signal de pression de l'entrée d'oxygène

Nous avons enregistré les pressions moyennes sur les entrées d'oxygène et d'hydrogène au cours du calcul. Les historiques ainsi obtenus sont représentés sur la figure VI.18, en rouge le signal pour l'oxygène et en bleu le signal pour l'hydrogène. Nous pouvons voir que l'oxygène est soumis à de très fortes et rapides variations de pression dont l'amplitude peut être expliquée par la faible compressibilité de l'oxygène supercritique froid. Ces variations masquent presque l'oscillation à plus basse fréquence qui est visible sur le signal de l'entrée d'hydrogène. Ce signal basse fréquence correspond au premier mode acoustique de la chambre à 0,6 ms qui a une amplitude de l'ordre de 1 bar.

De manière à mieux analyser le signal pour l'entrée d'oxygène, nous avons réalisé une transformée de Fourier du signal dont les résultats sont donnés par la figure VI.19. La basse fréquence n'apparaît pas sur cette figure mais on remarque un très fort pic à 0,024 ms. Après analyse, nous avons pu associer ce pic à un mode trois quart d'onde qui se développe dans l'injecteur d'oxygène. Ce point soulève la question de l'influence des conditions limites, il faudrait comparer les résultats obtenus avec une condition limite non réfléchive ou représentative de l'acoustique de la ligne d'injection. Néanmoins, nous n'avons pas retrouvé de façon explicite de couplage avec les modes propres des autres phénomènes physiques qui ont des périodes plus grandes.

### VI.3.3 Structure du jet dense

La combustion transcritique est caractérisée par la présence d'un jet d'oxygène dense qui peut être la source de difficultés numériques. Nous avons résolu ces difficultés en utilisant une approche multifluide pour la transition dense-dilué. Nous allons donc évaluer dans un premier temps l'impact de cette approche sur les résultats de la simulation. Cette étape de validation franchie, nous pourrions étudier en détail le comportement du jet dense et son impact sur la structure globale de la flamme.

#### Transition transcritique de l'oxygène

Le choix de la formulation avec une équation de relaxation de l'équilibre garantit a priori une convergence rapide sans dépassement vers la solution d'équilibre associée à la constante  $K_*$ . Nous traçons sur la figure VI.20 pour chaque cellule la fraction massique relative de l'oxygène léger par rapport à la fraction massique totale d'oxygène en fonction de la température. Nous pouvons ensuite comparer le nuage de point ainsi obtenu à la courbe théorique attendue. Il apparaît que l'équilibre est quasiment respecté en tout point. La transition de l'oxygène dense vers l'oxygène léger étant imposé par le choix de l'équilibre, cela permet de modifier le profil de la masse volumique moyenne du mélange d'oxygène. Notre choix de la constante d'équilibre et des thermodynamiques des deux fluides permet d'imposer correctement la densité à l'injection qui se fait à une température de 80 K et de lisser en partie les non-linéarités associées à l'évolution de la masse volumique en fonction de la température. Cette modification de la masse volumique du mélange est comparée à l'évolution de la masse volumique obtenue avec une équation cubique SRK à la

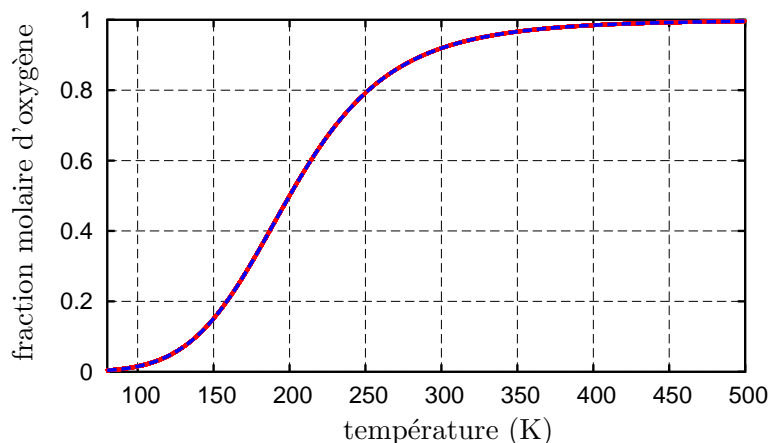


FIGURE VI.20 – Répartition de la la fraction massique de l'oxygène entre l'oxygène dense du fluide 1 et l'oxygène léger du fluide 2, • Scatter plot de la fraction massique d'oxygène léger dans la simulation et valeur d'équilibre théorique (—).

même pression de chambre sur la figure VI.21. Pour évaluer la zone d'influence du

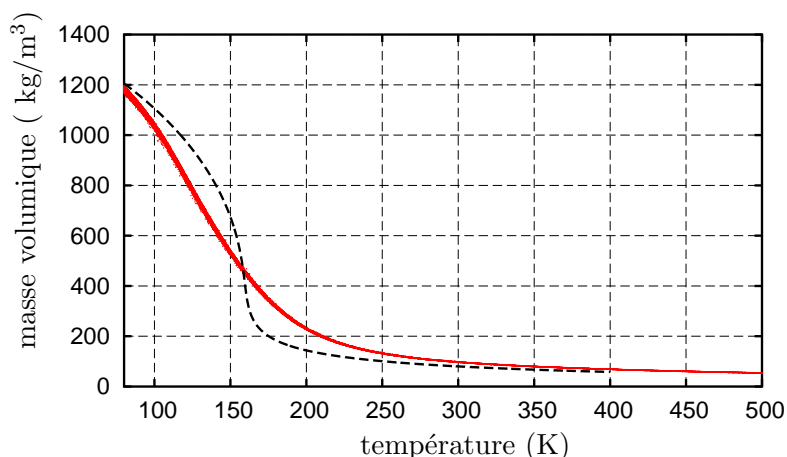


FIGURE VI.21 – Comparaison de la masse volumique moyenne du mélange des deux fluides dans la simulation en scatter plot, • et de la masse volumique obtenue par une équation cubique SRK pour la même pression ambiante (—).

modèle multifluide, il faut s'intéresser à la fraction volumique du premier fluide. En effet, en dehors de la zone de transition où la fraction volumique passe de 1 à 0, le modèle multifluide se comporte comme une formulation classique. Dans notre simulation cette zone de la transition s'étend sur deux à trois mailles dans la direction normale. Cette transition extrêmement limitée spatialement est représentée sur la figure VI.22.

L'emploi de cette méthode ne semble donc pas entraîner une diffusion supplémentaire au niveau de la transition transcritique comparé à une formulation classique.

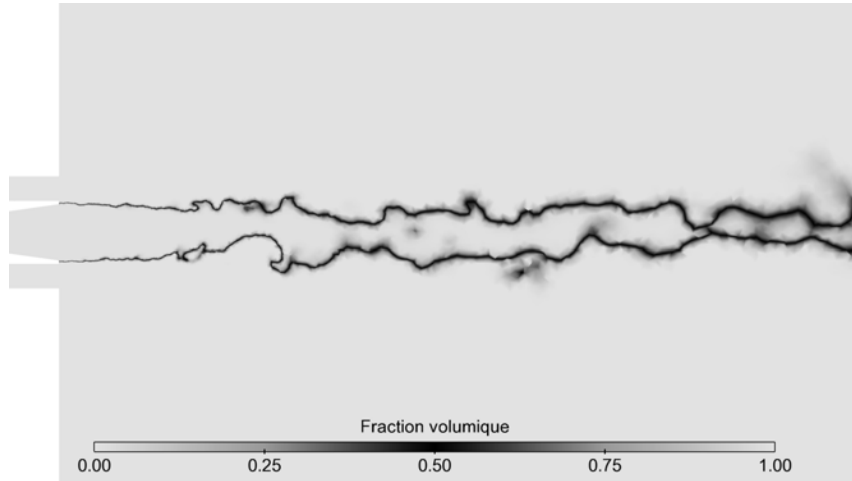


FIGURE VI.22 – Champ instantané de la fraction volumique  $\alpha_1$  dans un plan de coupe.

### Structure du jet dense

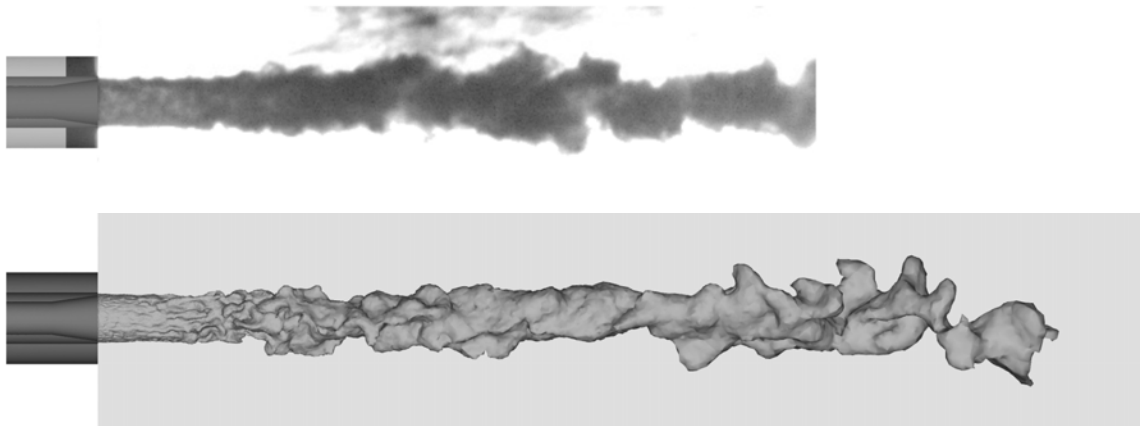


FIGURE VI.23 – Comparaison d'une image instantanée obtenue par rétroéclairage et iso contour de densité  $\rho = 200 \text{ kg.m}^{-3}$

Les images obtenues par rétro-éclairage sont comparées à une isosurface de la masse volumique à  $\rho = 200 \text{ kg.m}^{-3}$  sur la figure VI.23. Nous avons extrait l'évolution de la position moyenne de la transition pour différentes tranches de calculs ( $x_0 - \delta_x/2 \leq x \leq x_0 + \delta_x/2$ ), d'un champ volumique instantané. Pour cela nous avons calculé la masse d'oxygène dense présente dans chaque tranche  $\delta_x$ , que nous avons convertie en rayon équivalent pour un jet cylindrique. Cette évolution est représentée sur la figure VI.24. On retrouve une fermeture du jet dense après  $20 D_{LOX}$  en accord avec les différentes données expérimentales. L'évolution de la position moyenne est très lente avec une fermeture brutale entre 15 et  $20 D_{LOX}$ .



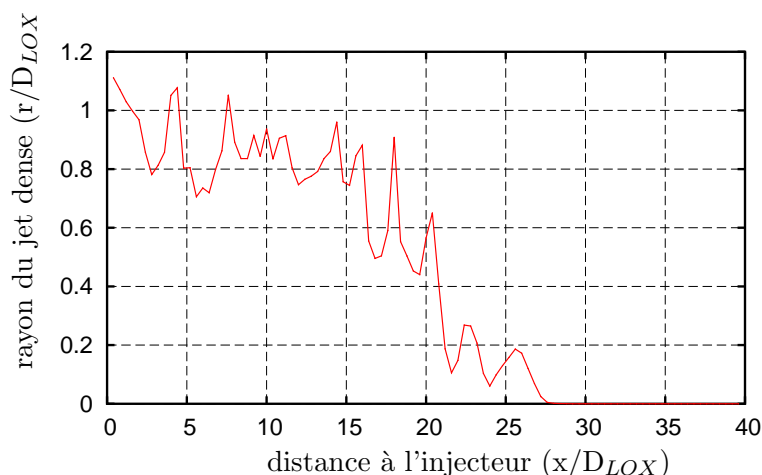


FIGURE VI.24 – Rayon moyen du dard dense adimensionné par le diamètre  $D_{LOX}$ .

Le signal permet également de deviner la présence des amas denses en fin du jet qu'on peut voir effectivement sur la figure VI.25. Ce résultat correspond aux observations de Oswald [OSB<sup>+</sup>06] sur les processus de fermeture de jet en régime supercritique.

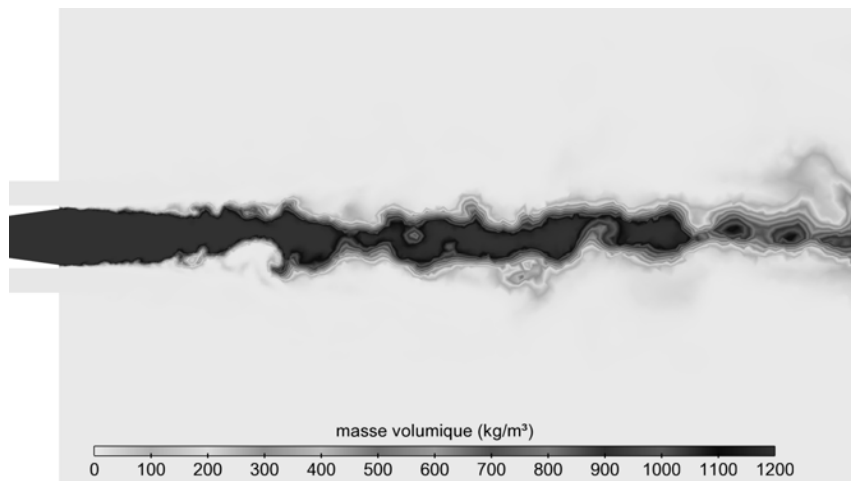


FIGURE VI.25 – Champ instantané de la masse volumique dans un plan de coupe.

### Instabilités longitudinales

Nous pouvons observer dans la simulation numérique des instabilités longitudinales à la surface du jet dense d'oxygène. Ces instabilités sont représentées sur la figure VI.26 où nous pouvons voir que les structures ayant une vitesse radiale positive ont également une vitesse axiale plus grande que les structures ayant une vitesse radiale négative. Cette configuration conduit à la création de vagues à la surface du jet dense.

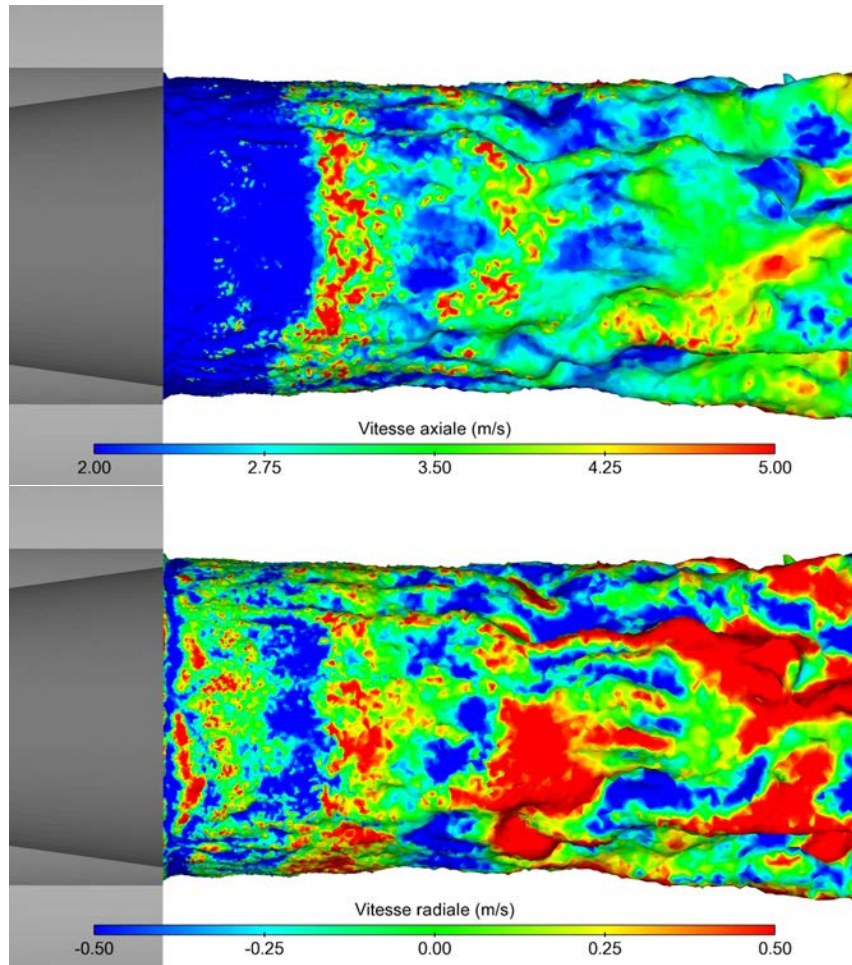


FIGURE VI.26 – Évolution des instabilités longitudinales : iso-surface de masse volumique  $\rho = 200 \text{ kg.m}^{-3}$  colorisée par la vitesse axiale et radiale.

Ces instabilités longitudinales du jet dense d'oxygène sont classiquement associées aux instabilités de Kelvin-Helmholtz à cause des variations de densité et de vitesse entre le jet dense et la flamme. Ruiz a réalisé une étude DNS bidimensionnelle de la formation de ces instabilités dans un cas non-réactif et un cas avec la combustion [Rui12]. Les instabilités de Kelvin-Helmholtz sont très atténuées dans le cas avec combustion par rapport au cas non-réactif. Dans la zone de flamme la viscosité des gaz chauds est nettement supérieure à la viscosité des fluides froids ce qui pourrait en partie expliquer cet amortissement. Les travaux de Yang sur une couche de mélange réactive oxygène-hydrogène à une pression supercritique démontrent la forte influence de la température d'injection de l'oxygène sur le développement des structures de Kelvin-Helmholtz [Yan00]. Lorsque l'oxygène est injecté à une température supérieure à sa température critique, les instabilités se développent tandis qu'avec une température d'injection sous la température critique l'instabilité est fortement amortie. Oefelein arrive à un résultat similaire pour l'injection

transcritique, dans une étude DNS tridimensionnelle sur un secteur d'injecteur coaxial [Oef06]. La principale différence entre les cas transcritique et supercritique porte sur les gradients de densité. Ces derniers sont plus importants dans le cas transcritique lorsque l'oxygène passe d'un état très dense à un état dilué. Les études dédiées à l'influence de la stratification des couches de mélange sur le développement des instabilités de Kelvin-Helmholtz montrent que la stratification limite fortement l'effet d'entraînement et donc la croissance de l'épaisseur de la couche de mélange [BR74, KP91, CYB98, CSYB99].

### Instabilités azimutales

On observe dans nos simulations la présence d'instabilités azimutales sur la transition dense-dilué de l'oxygène. L'évolution de ces structures est présentée sur la figure VI.27. Cette évolution spatiale dans le sens de l'écoulement peut être interprétée classiquement comme une évolution temporelle. En sortie de l'injecteur, on observe de nombreuses structures de faible longueur d'onde. Au fur et à mesure l'amplitude et la longueur d'onde des instabilités augmentent. La forme et la croissance de ces instabilités correspondent à la première phase de croissance des instabilités de Rayleigh-Taylor étudiées pour le régime subcritique [VR00].

Les instabilités de Rayleigh-Taylor apparaissent dans des couches de mélange où les deux fluides en vis-à-vis ont des densités différentes. Sous l'effet d'une accélération, en général la gravité, des instabilités apparaissent à la transition entre les fluides. Le taux de croissance de ces instabilités est inversement proportionnel à la racine longueur d'onde [Cha61]. Dans le cas de jet coaxiaux, l'apparition des instabilités longitudinales crée une accélération radiale suffisante pour alimenter le phénomène de Rayleigh-Taylor. Cette instabilité a été étudiée dans le cas subcritique où la tension de surface limite la croissance des instabilités de faible longueur d'onde. La longueur d'onde azimutale la plus instable  $\lambda_{\perp}$  peut s'exprimer en fonction de la longueur d'onde des instabilités longitudinales  $\lambda_{\parallel}$  par la relation  $\lambda_{\perp} = 2,45W_e^{-1/3}\lambda_{\parallel}$  [MV01, MV04]. D'autres études s'intéressent à l'influence de la viscosité sur l'amortissement des instabilités de Rayleigh-Taylor [Cha55, Cha61, Sha84, You84, You89, SA94, YTDR01]. La prise en compte de la viscosité conduit à une expression de l'amplitude la plus instable sous la forme  $\lambda_{\perp} = 4\pi\nu^2/g(\rho_1 - \rho_2)/(\rho_1 - \rho_2)$ . La compétition des deux phénomènes est résumée dans un diagramme (Weber, Reynolds) par Hopfinger [Hop98, Hop01]. En régime supercritique, la tension de surface disparaît laissant seulement l'amortissement lié à la viscosité.

Les conséquences de ce phénomène sur la structure de la flamme semblent cruciales pour l'obtention de l'angle d'ouverture et la longueur de la flamme dans notre simulation. Tout d'abord, les protubérances denses modifient le taux de croissance de l'épaisseur de la couche de transition. Le processus en jeu est différent d'une croissance de la couche de mélange uniquement par diffusion. Cortesi *et al.* se sont intéressés aux différents processus de croissance des couches de mélange stratifiées [CYB98, CSYB99]. Leurs travaux soulignent une différence importante entre l'entraînement et le mélange. L'entraînement mesure la distance de pénétration d'un

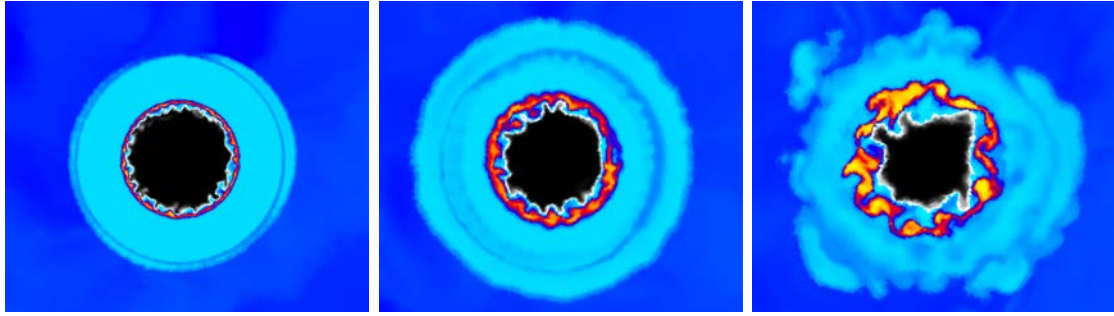


FIGURE VI.27 – Évolution des instabilités azimuthales : champs instantanés de la fraction volumique  $\alpha_1$  dans un plan de coupe en dégradé de gris et champ de température en fond.

fluide dans l'autre tandis que le degré de mélange représente l'homogénéité de la zone de transition. Les instabilités transverses de type Rayleigh-Taylor assurent un fort entraînement mais un faible taux de mélange tandis que la diffusion assure un bon mélange mais un faible entraînement sur le long terme.

Par ailleurs, la présence des instabilités transverses joue un rôle important dans le taux de transition de l'oxygène dense vers l'oxygène léger puisque la surface d'échange entre les deux fluides augmente avec l'apparition des instabilités transverses.

Ensuite, le fait de trouver des zones de forte densité, et donc de grande inertie, dans l'écoulement limite l'accélération de l'oxygène léger par l'écoulement gazeux plus rapide. Ce processus semble important dans l'évolution à long terme de la distance de la zone de transition par rapport à l'axe.

Enfin, cette combinaison de l'augmentation du dégagement d'oxygène léger et du plissement de la zone de transition joue sur la position de la zone de flamme qui est décollée de la zone d'oxygène dense.

Pour notre cas d'étude, l'origine de l'accélération radiale n'est pas encore clairement identifiée. Deux pistes sont envisagées et méritent une étude complémentaire. La première est classiquement liée aux instabilités longitudinales, même si leur amplitude est limitée dans le cas transcritique. La seconde piste de réflexion est le rôle du chanfrein, sur l'injecteur d'oxygène, qui crée naturellement une accélération radiale.

### VI.3.4 Structure de la flamme

L'autre axe d'étude d'une flamme transcritique est bien entendu la combustion dans la flamme. Nous allons dans cette partie nous concentrer sur les aspects liés à la combustion avec une étude a posteriori du choix du modèle de combustion et une comparaison de la simulation avec les visualisations de chimiluminescence OH.

### Champ de température

Le champ crucial pour le dimensionnement d'une chambre de combustion est le champ volumique de température qui permet d'avoir accès aux échanges thermiques en paroi. Une coupe du champ instantané de température est représentée sur la figure VI.28 et une iso-surface de température à  $T = 1500$  K sur la figure VI.29 coloriée par la vitesse axiale.

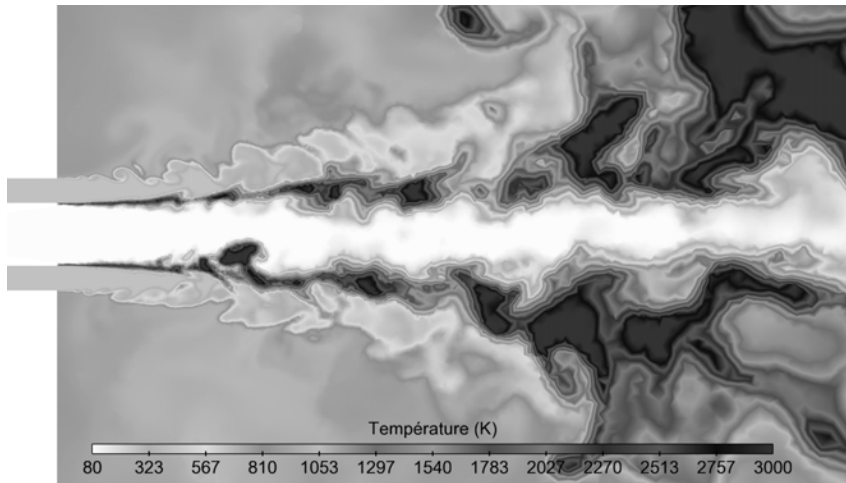


FIGURE VI.28 – Champ instantané de la température dans un plan de coupe.

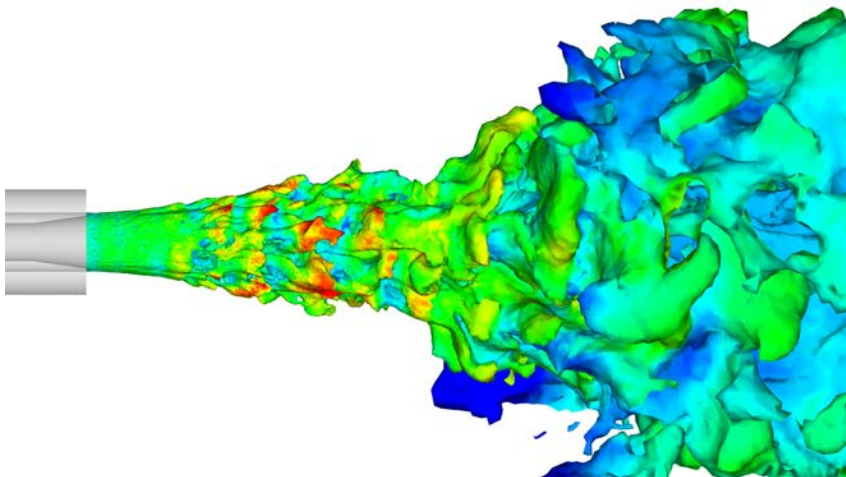


FIGURE VI.29 – Iso surface de température  $T = 1500$  K coloriée par la vitesse axiale.

### Comportement du modèle de combustion

Nous pouvons étudier le comportement du modèle de combustion qui repose sur une relaxation vers l'équilibre à partir d'un diagramme représentant la répartition



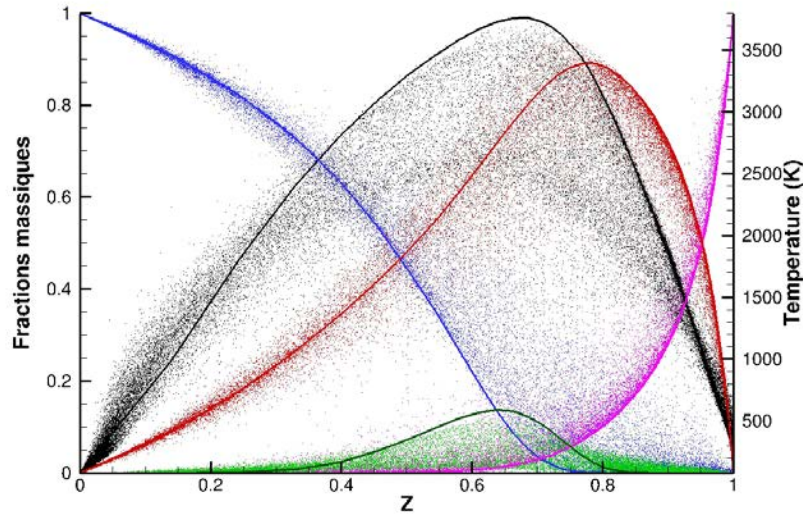


FIGURE VI.30 – Comparaison de l'équilibre théorique de la méthode de relaxation vers l'équilibre et scatter plot tracés en fonction de la fraction d'atomes d'hydrogène. Température théorique (—) et calculée •, fraction massique d'oxygène totale théorique (—) et calculée •, d'hydrogène théorique (—) et calculée •, d'eau théorique (—) et calculée • et du radical OH théorique (—) et calculée •.

des fractions massiques et de la température en fonction d'un traceur d'avancement sur la figure VI.30. Nous avons utilisé, comme traceur d'avancement, la fraction d'atomes d'hydrogène sur le nombre total d'atomes qu'on peut calculer par

$$Z = \frac{Y_{OH}/M_{OH} + 2Y_{H_2O}/M_{H_2O} + 2Y_{H_2}/M_{H_2}}{2Y_{O_2}/M_{O_2} + 2Y_{OH}/M_{OH} + 3Y_{H_2O}/M_{H_2O} + 2Y_{H_2}/M_{H_2}}. \quad (\text{VI.52})$$

Sur la figure VI.30, les lignes pleines représentent l'équilibre théorique tandis que les points correspondent aux points dans la simulation. L'équilibre théorique correspond à un équilibre sans diffusion avec de l'oxygène initialement à 80 K et de l'hydrogène à 275 K. On observe un écart entre l'équilibre théorique et les points calculés pour les zones chaudes. Ces zones chaudes correspondent à des zones plus éloignées des injecteurs où la diffusion a eu le temps de jouer, ce qui peut expliquer en partie ces écarts.

### Chimiluminescence

La chimiluminescence du OH est liée à la présence de radical OH excité lors des réactions chimiques. Notre modélisation de la combustion ne nous donne pas directement la concentration de ce radical excité. Il est donc nécessaire de reconstruire un traceur pour comparer nos résultats numériques à l'expérience. Nous avons utilisé le

taux de production du radical OH par notre mécanisme chimique comme marqueur du radical OH excité.

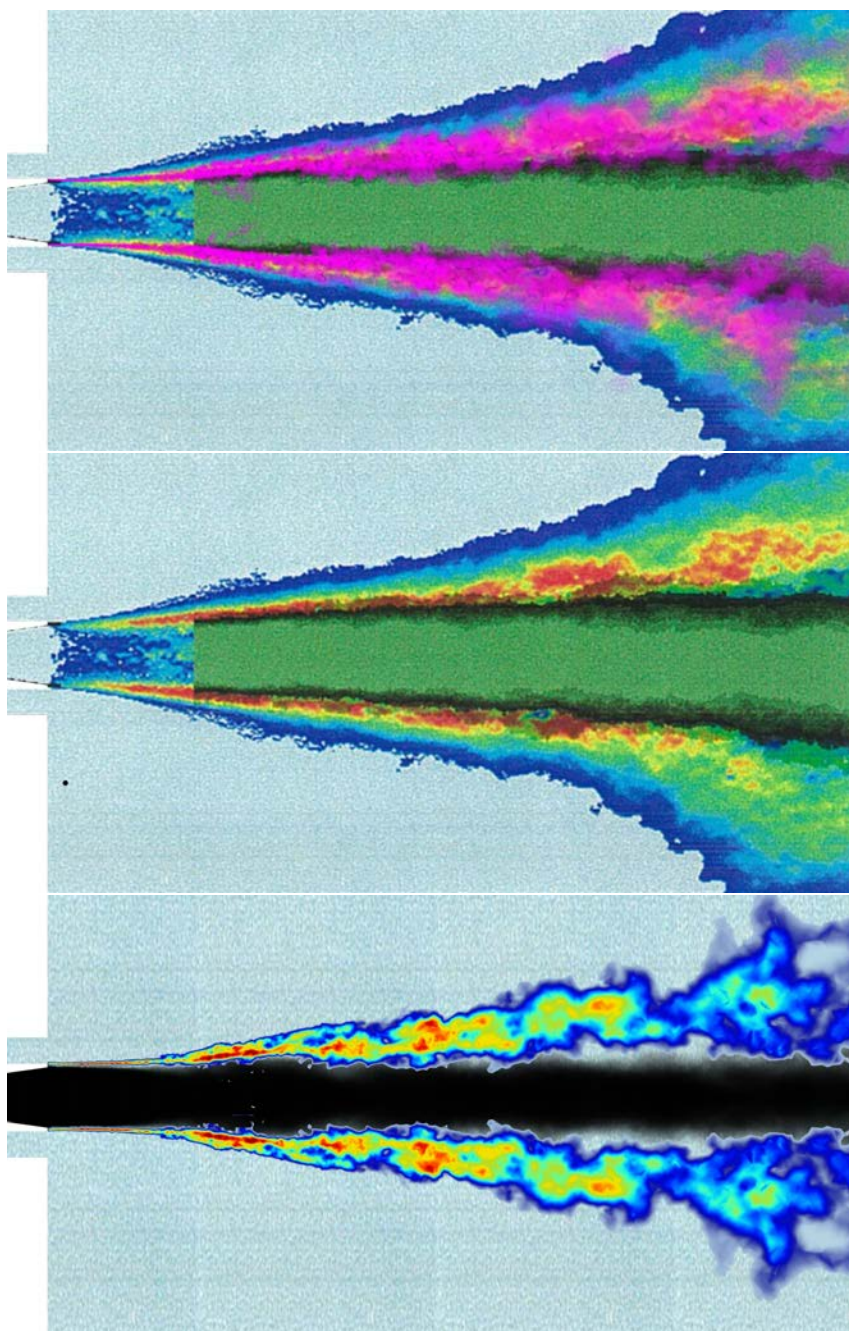


FIGURE VI.31 – Comparaison des visualisations de chimiluminescence OH : en haut la zone de dégagement de OH en rose en surimposition sur l'expérience, au centre l'image expérimentale non modifiée [CJS<sup>+</sup>06], en bas reconstruction d'un champ OH\*

La comparaison entre le champ moyen des simulations numériques et la trans-

formée d'Abel de l'émission de chimiluminescence OH expérimentale est réalisée sur la figure VI.31. Sur la partie supérieure, on compare la zone réactive en rose au champ expérimental. On retrouve le bon angle d'ouverture, la zone rose se superpose aux zones de forte intensité, jaune et rouge, du champ expérimental. La comparaison plus fine en niveau d'intensité, effectuée sur l'image du bas, met en évidence le fait que le champ moyen n'est pas convergé. Néanmoins, les premiers résultats sont déjà en bon accord avec les positions des différents niveaux d'intensité relevés expérimentalement.

Les zones bleue et verte du champ expérimental n'apparaissent pas sur les résultats de simulations numériques avec une flamme qui reste plus fine. Un constat similaire a été fait par Ruiz dans sa thèse. Il est possible que le signal soit partiellement diffusé entre la zone d'émission et la caméra ce qui tendrait à réduire la précision du signal. Mais de manière plus probable, la flamme expérimentale est simplement plus instable. Les images instantanées de chimiluminescence OH montrent en effet que la flamme est soumise à d'importantes oscillations longitudinales et transverses qui ne sont pas entièrement reproduites dans le calcul.

La figure VI.32 représente le taux de production du radical OH instantané intégré suivant la direction normale au plan de visualisation de manière à reproduire les images expérimentales de chimiluminescence OH avant transformée d'Abel. La zone proche de l'injecteur est moins perturbée que sur les résultats expérimentaux. Ce point s'explique en partie par la méthode de simulation aux grandes échelles qui ne représente pas les petites échelles et ne possède pas dans notre cas de modélisation de cascade inverse. Ceci entraîne un retard dans la croissance des couches de mélange, en particulier dans les jets.

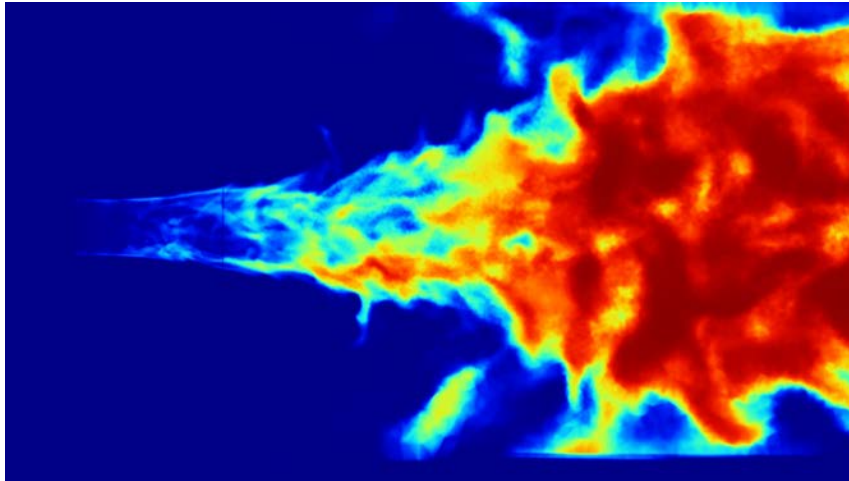


FIGURE VI.32 – Rendu instantané de la production de OH

Fiala et Sattlemayer [FS13] proposent une solution alternative qui permet de reconstruire la concentration du radical OH excité à partir de la concentration de OH et de la température. Cela constitue une piste pour affiner l'analyse de nos résultats.



## VI.4 Conclusion et perspectives

L'objectif fixé pour cette thèse a été atteint. Une méthode d'interface diffuse de type multifluide a été implémenté dans CEDRE pour effectuer une simulation aux grandes échelles d'un cas de combustion transcritique. La méthode s'est montrée robuste et a permis une étude détaillée de la structure de la flamme. En particulier, la transition transcritique de l'oxygène a pu être analysée en détail. La présence d'instabilités azimutales entre l'oxygène dense et l'oxygène léger a ainsi été mise en avant. Ce phénomène attribué à des instabilités de Rayleigh-Taylor joue un rôle essentiel dans l'ouverture de la flamme et sur sa longueur. La prise en compte de ces instabilités permet de retrouver les données expérimentales par le calcul, en particulier les visualisations de chimiluminescence OH.

Une nouvelle problématique est apparue dans l'optique d'utiliser des maillages moins raffinés pour réduire les coûts de calcul. La méthode multifluide reste robuste mais les instabilités transverses ne sont plus capturées sur le maillage. Compte tenu de leur importance, il est nécessaire de s'interroger sur une façon judicieuse de les modéliser. Les processus à l'œuvre sont différents des phénomènes de diffusion ce qui élimine la solution d'une simple augmentation de la diffusion sous maille. Au contraire, cette démarche si elle permet dans un premier temps d'augmenter l'angle d'ouverture de flamme nuit sur la structure à long terme et allonge la flamme. Demoulin avait abouti à un constat similaire sur son étude des modèles sous mailles pour sa simulation RANS [DZM09]. La question reste donc ouverte. Une des pistes envisageables, avec un modèle multifluide, est le transport ou l'évaluation d'une surface de plissement sous maille qui pourrait entre autre servir à l'évaluation du taux de pseudo-évaporation de l'oxygène.





# Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était d'affiner la compréhension des phénomènes supercritiques et en particulier la transition transcritique de l'oxygène en réalisant une simulation aux grandes échelles d'un point de fonctionnement du banc d'essai MASCOTTE en fonctionnement transcritique. Ce but a été atteint en utilisant des méthodes d'interface diffuse pour traiter spécifiquement la transition dense-dilué de l'oxygène.

La modélisation de la combustion à des pressions supercritiques d'ergols cryogéniques nécessite une représentation de la thermodynamique des gaz réels présentée au chapitre I et une représentation des phénomènes de transport moléculaire et de la cinétique chimique à haute pression décrite au chapitre II. La thermodynamique des fluides denses a été représentée dans cette thèse en utilisant des lois d'état cubiques [vdW73, RK49, Soa72, PR76]. Ces équations offrent une bonne modélisation du comportement des fluides à haute pression pour un coût raisonnable. La majorité des simulations aux grandes échelles de combustion transcritique utilisent actuellement ces représentations [ZY06, Oef06, SSRC10, Rui12].

Les lois d'état cubiques permettent de mettre en évidence des instabilités de nature chimique dans les mélanges de fluides [VKS80, PLdA98] qui ont été observées expérimentalement [Eub57, JF85]. L'étude des flux de diffusion dans leur formulation non idéale a montré que la diffusion moléculaire diminue au voisinage de l'instabilité thermodynamique, s'annule au niveau de l'instabilité et conduit à une décomposition spinodale du mélange dans la zone thermodynamiquement instable, entraînant l'apparition d'une interface où les grandeurs thermodynamiques sont discontinues. Les approches classiques monofluides ne sont pas capables de gérer ce genre de problème. Nous avons donc étudié les méthodes de traitement des interfaces liquide/vapeur subcritiques pour les étendre aux cas multi-espèces et supercritiques. Plus précisément deux modèles d'interface diffuse ont été retenus, une méthode dite de second gradient et une approche multifluide.

La méthode de type second gradient, introduite par van der Waals [vdW95] modifie la forme de l'énergie libre en ajoutant un terme lié aux gradients de masse volumique. Cette méthode détaillée au chapitre III, permet une description continue et précise des interfaces. Dans le cadre de la cryo-combustion, elle permet d'avoir un modèle unifié fonctionnant aux pressions subcritique et supercritique. Cette méthode a été utilisée pour décrire des transitions transcritiques de l'oxygène, des interfaces entre de l'eau et de l'oxygène et des flammes de diffusion étirées dans le chapitre IV. Le potentiel des forts coefficients de capillarité à épaissir la transition dense-dilué de

l'oxygène a été étudié à pression supercritique. Cette approche du second gradient ne permet pas d'augmenter l'épaisseur de transition de l'oxygène de manière suffisante pour être utilisée dans des simulations aux grandes échelles. Elle offre cependant de belles perspectives pour des calculs de simulation numérique directe où l'on s'intéresse aux plus petites échelles et ne nécessite pas d'épaississement numérique supplémentaire.

Les méthodes de type multifluide sont moins précises dans leur description de l'interface mais sont également moins dépendantes du niveau de raffinement du maillage. L'épaisseur de la transition s'adapte en effet au maillage, à l'inverse des méthodes de type second gradient où le maillage doit s'adapter à la transition. La méthode multifluide a été comparée à la méthode de second gradient sur des cas de flammes de diffusion dans le chapitre V. Cette comparaison a permis de valider le modèle, en vue d'une application aux simulations aux grandes échelles.

Enfin, une simulation aux grandes échelles du point de fonctionnement transcritique A60 de la chambre MASCOTTE a été réalisée. Ce travail fait l'objet du chapitre VI. La méthode d'interface diffuse de type multifluide est robuste et permet de limiter efficacement les instabilités numériques liées aux non-linéarités de la thermodynamique de l'oxygène au voisinage de sa température critique. En régime transcritique, la combustion est caractérisée par la présence d'un jet dense d'oxygène [HOG<sup>+</sup>06] sur lequel notre étude s'est focalisée. Le maillage a été suffisamment raffiné pour limiter la diffusion numérique et ainsi observer des instabilités axiales de type Kelvin-Helmholtz et des instabilités azimutales se développer à la surface du jet dense. Ces dernières semblent cruciales dans le processus de désintégration du jet et à ce titre mériteraient une étude plus poussée sur des cas simplifiés pour identifier clairement les différents phénomènes en jeu, le rôle du chanfrein et de la présence de la flamme.

Dans le cadre de la conception industrielle, la simulation aux grandes échelles est coûteuse et longue à mettre en place sur des configurations complexes. Il est cependant possible d'envisager des méthodes de simulation aux très grandes échelles où non seulement on introduirait des modélisations de la turbulence sous maille mais également une modélisation de phénomènes physiques comme la transition transcritique. La méthode multifluide peut probablement répondre à cette problématique. En effet le degré de liberté supplémentaire introduit par la présence de deux fluides, pas nécessairement à l'équilibre, pourrait permettre de prendre en compte les phénomènes de la couche de mélange transcritique de l'oxygène dans un modèle sous maille.





# Bibliographie

- [Abg96] R. Abgrall. How to prevent pressure oscillations in multicomponent flow calculations : a quasi conservative approach. *Journal of Computational Physics*, 125(1) :150–160, 1996.
- [ACK02] G. Allaire, S. Clerc, and S. Kokh. A five-equation model for the simulation of interfaces between compressible fluids. *Journal of Computational Physics*, 181(2) :577–616, 2002.
- [AFK07] G. Allaire, G. Faccanoni, and S. Kokh. A strictly hyperbolic equilibrium phase transition model. *Comptes Rendus Mathematique*, 344(2) :135–140, 2007.
- [AGW98] D.M. Anderson, McFadden G.B., and A.A. Wheeler. Diffuse-interface methods in fluid mechanics. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 30 :139, 1998.
- [BGDG08] G. Billet, V. Giovangigli, and G. De Gassowski. Impact of volume viscosity on a shock–hydrogen-bubble interaction. *Combustion Theory and Modelling*, 12(2) :221–248, 2008.
- [BH05] T. Barberon and P. Helluy. Finite volume simulation of cavitating flows. *Computers and Fluids*, 34(7) :832–858, 2005.
- [BKZ92] JU. Brackbill, Douglas B. Kothe, and C. Zemach. A continuum method for modeling surface tension. *Journal of Computational Physics*, 100(2) :335–354, 1992.
- [BN86] MR. Baer and JW. Nunziato. A two-phase mixture theory for the deflagration-to-detonation transition (ddt) in reactive granular materials. *International Journal of Multiphase Flow*, 12(6) :861–889, 1986.
- [Bol64] L. Boltzmann. *Lectures on gas theory*. Univ of California Press Berkeley and Los Angeles, 1964.
- [BR74] G.L. Brown and A. Roshko. On density effects and large structure in turbulent mixing layers. *Journal of Fluid Mechanics*, 64(04) :775–816, 1974.
- [BWR42] M. Benedict, G. B Webb, and L.C. Rubin. An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures ii. mixtures of methane, ethane, propane, and n-butane. *The Journal of Chemical Physics*, 10(12) :747–758, 1942.



- [CALS88] T.H. Chung, M. Ajlan, L. L Lee, and K. E Starling. Generalized multiparameter correlation for nonpolar and polar fluid transport properties. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 27(4) :671–679, 1988.
- [Car24] S. Carnot. *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer atte puissance*. Bachelier Libraire, 1824.
- [Cas64] A. Casaccio. Similar solutions for the laminar mixing of reactive gases. *AIAA Journal*, 2(8) :1403–1409, 1964.
- [CC70] S. Chapman and T.G. Cowling. *The mathematical theory of non-uniform gases : an account of the kinetic theory of viscosity, thermal conduction and diffusion in gases*. Cambridge University Press, 1970.
- [CED11] Cfd platforms and coupling. *Aerospace Lab*, 2, 2011.
- [CF06] Gary C Cheng and Richard Farmer. Real fluid modeling of multiphase flows in liquid rocket engine combustors. *Journal of propulsion and power*, 22(6) :1373–1381, 2006.
- [CH58] J.W. Cahn and J.E. Hilliard. Free energy of a nonuniform system. i. interfacial free energy. *The Journal of chemical physics*, 28(2) :258–267, 1958.
- [Cha55] S. Chandrasekhar. The character of the equilibrium of an incompressible heavy viscous fluid of variable density. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 51, pages 162–178. Cambridge Univ Press, 1955.
- [Cha61] S. Chandrasekhar. *Hydrodynamic and hydromagnetic stability*. Oxford university press, 1961.
- [CHS<sup>+</sup>98] S. Candel, G. Herding, R. Synder, P. Scoufflaire, J.-C. Rolon, L. Vingt, M. Habiballah, F. Grisch, M. Pé, alat, et al. Experimental investigation of shear coaxial cryogenic jet flames. *Journal of Propulsion and Power*, 14(5) :826–834, 1998.
- [CJS<sup>+</sup>06] S. Candel, M. Juniper, G. Singla, P. Scoufflaire, and C. Rolon. Structure and dynamics of cryogenic flames at supercritical pressure. *Combustion Science and Technology*, 178(1-3) :161–192, 2006.
- [Cla67] Rudolf Clausius. *The mechanical theory of heat : with its applications to the steam-engine and to the physical properties of bodies*. J. van Voorst, 1867.
- [Clé07] G. Cléon. *Diffusion Raman spontanée pour l’étude de flammes cryotechniques haute pression*. PhD thesis, thèse université de Rouen, 14 décembre, 2007.
- [CMGAOA05] W. A Cañas-Marín, U. E Guerrero-Aconcha, and J.D. Ortiz-Arango. Comparison of different cubic equations of state and combination rules for predicting residual chemical potential of binary and ternary

- lennard-jones mixtures : Solid-supercritical fluid phase equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, 234(1) :42–50, 2005.
- [CR55] C.B Cohen and E. Reshotko. Similar solutions for the compressible laminar boundary layer with heat transfer and pressure gradient. Technical report, DTIC Document, 1955.
- [CSB<sup>+</sup>01] A. Cessou, D. Stepowski, R. Bazile, P. Colin, S. Guerre, F. Lebourg, and O. Werquin. Fluorescence de la vapeur d’oxygène et diffusion raman du lox par plan laser sur le banc mascotte. *Proceedings Combustion dans les moteurs fusées*, pages 394–406, 2001.
- [CSS<sup>+</sup>07] S. Candel, G. Singla, P. Scouflaire, J.-C. Rolon, and L. Vingert. Oh planar laser-induced fluorescence and emission imaging in high pressure lox/methane flames. *Journal of propulsion and power*, 23(3) :593–602, 2007.
- [CSYB99] A.B. Cortesi, B.L. Smith, G. Yadigaroglu, and S. Banerjee. Numerical investigation of the entrainment and mixing processes in neutral and stably-stratified mixing layers. *Physics of Fluids (1994-present)*, 11(1) :162–185, 1999.
- [CTC02] B. Chehroudi, D. Talley, and E. Coy. Visual characteristics and initial growth rates of round cryogenic jets at subcritical and supercritical pressures. *Physics of Fluids (1994-present)*, 14(2) :850–861, 2002.
- [CYB98] A.B. Cortesi, G. Yadigaroglu, and S. Banerjee. Numerical investigation of the formation of three-dimensional structures in stably-stratified mixing layers. *Physics of Fluids (1994-present)*, 10(6) :1449–1473, 1998.
- [Dar92] N. Darabiha. Transient behaviour of laminar counterflow hydrogen-air diffusion flames with complex chemistry. *Combustion science and technology*, 86(1-6) :163–181, 1992.
- [DC92] N. Darabiha and S. Candel. The influence of the temperature on extinction and ignition limits of strained hydrogen-air diffusion flames. *Combustion science and technology*, 86(1-6) :67–85, 1992.
- [DCGS88] N. Darabiha, S. Candel, V. Giovangigli, and M.D. Smooke. Extinction of strained premixed propane-air flames with complex chemistry. *Combustion Science and Technology*, 60(4-6) :267–285, 1988.
- [DCM86] N. Darabiha, S. Candel, and F.E. Marble. The effect of strain rate on a premixed laminar flame. *Combustion and Flame*, 64(2) :203–217, 1986.
- [DGM84] S.R. De Groot and P. Mazur. *Non-equilibrium thermodynamics*. Dover Publication, 1984.
- [DHN95] J. Daou, P. Haldenwang, and C. Nicoli. Supercritical burning of liquid oxygen (lox) droplet with detailed chemistry. *Combustion and Flame*, 101(1) :153–169, 1995.

- [DLM<sup>+</sup>13] F. Doisneau, F. Laurent, A. Murrone, J. Dupays, and M. Massot. Eulerian multi-fluid models for the simulation of dynamics and coalescence of particles in solid propellant combustion. *Journal of Computational Physics*, 234 :230–262, 2013.
- [DMP08] O. Desjardins, V. Moureau, and H. Pitsch. An accurate conservative level set/ghost fluid method for simulating turbulent atomization. *Journal of Computational Physics*, 227(18) :8395–8416, 2008.
- [DO13] R.N. Dahms and J.C. Oefelein. On the transition between two-phase and single-phase interface dynamics in multicomponent fluids at supercritical pressures. *Physics of Fluids*, 25 :1–24, 2013.
- [DRGL89] B. Diu, B. Roulet, C. Guthmann, and D. Lederer. *Éléments de physique statistique*. Hermann, 1989.
- [DS93] J-P. Delplanque and W.A. Sirignano. Numerical study of the transient vaporization of an oxygen droplet at sub-and super-critical conditions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 36(2) :303–314, 1993.
- [DZM09] F.-X. Demoulin, S. Zurbach, and A. Mura. High-pressure supercritical turbulent cryogenic injection and combustion : a single-phase flow modeling proposal. *Journal of propulsion and power*, 25(2) :452–464, 2009.
- [DZS<sup>+</sup>01] A. Depoutre, S. Zurbach, D. Saucereau, J.P. Dumont, E. Bodele, and I. Gokalp. Rocket combustion modelling test case rcm-3. numerical calculation of mascotte 60 bar case with thesee. In *2nd International Workshop Rocket Combustion Modeling*, 2001.
- [EG] A. Ern and V. Giovangigli. Eglib server and user’s manual.
- [EG94] A. Ern and V. Giovangigli. *Multicomponent transport algorithms*, volume 24. Springer Science and Business Media, 1994.
- [EG95] A. Ern and V. Giovangigli. Fast and accurate multicomponent transport property evaluation. *Journal of Computational Physics*, 120(1) :105–116, 1995.
- [EG96] A. Ern and V. Giovangigli. Optimized transport algorithms for flame codes. *Combustion Science and Technology*, 118(4-6) :387–395, 1996.
- [EGGW00] M. El-Gamal, E. Gutheil, and J. Warnatz. The structure of laminar premixed h<sub>2</sub>-air flames at elevated pressures. *Zeitschrift für Physikalische Chemie International journal of research in physical chemistry and chemical physics*, 214(4/2000) :419, 2000.
- [EH81] J.F. Ely and HJM. Hanley. Prediction of transport properties. 1. viscosity of fluids and mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 20(4) :323–332, 1981.
- [Eub57] L.S. Eubanks. Vapor-liquid equilibria in the system hydrogen-nitrogen-carbon monoxide. *The Rice Institute, Houston, Texas*, 1957.

- [EZ06] H. Ellerbrock and S. Ziegenhagen. Liquid rocket engine test facility engineering challenges. *Acta Astronautica*, 59(12) :1123–1134, 2006.
- [Fac] G. Faccanoni. *Modélisation fine d'écoulements diphasiques : contribution à l'étude de la crise d'ébullition*. PhD thesis, École Polytechnique.
- [FS13] T. Fiala and T. Sattelmayer. A posteriori computation of oh\* radiation from numerical simulations in rocket combustion chambers. In *5th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EU-CASS), Munich, July*, pages 1–5, 2013.
- [GBC01] F. Grisch, P. Bouchardy, and W. Clauss. Mesures de température et de concentration de h<sub>2</sub>o dans une combustion cryogénique gh<sub>2</sub>/lox par diffusion raman anti-stokes cohérente. *Proceedings Combustion dans les moteurs fusées*, pages 381–392, 2001.
- [GBC03] F. Grisch, P. Bouchardy, and W. Clauss. Cars thermometry in high pressure rocket combustors. *Aerospace science and technology*, 7(4) :317–330, 2003.
- [GBH<sup>+</sup>07] F. Grisch, E. Bertseva, M. Habiballah, E. Jourdanneau, F. Chaus-sard, R. Saint-Loup, T. Gabard, and H. Berger. Cars spectroscopy of ch 4 for implication of temperature measurements in supercritical lox/ch 4 combustion. *Aerospace science and technology*, 11(1) :48–54, 2007.
- [GBV01a] P. Gicquel, M. Barat, and L. Vingert. Analyse expérimentale d'une combustion lox/gh<sub>2</sub> en régime supercritique par chimiluminescence de oh et ombroscopie. Technical report, RT 01/06254 DEFA/DMTE, 2001.
- [GBV01b] P. Gicquel, M. Barat, and L. Vingert. Campagne de visualisation lox sur le boîtier mascotte à 6 mpa. Technical report, RT 01/06254 DEFA/DMTE, 2001.
- [Gib78] J.W. Gibbs. On the equilibrium of heterogeneous substances. *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, (96) :441–458, 1878.
- [GLN<sup>+</sup>99] D. Gueyffier, J. Li, A. Nadim, R. Scardovelli, and S. Zaleski. Volume-of-fluid interface tracking with smoothed surface stress methods for three-dimensional flows. *Journal of Computational Physics*, 152(2) :423–456, 1999.
- [GM12a] V. Giovangigli and L. Matuszewski. Numerical simulation of transcri-tical strained laminar flames. *Combustion and Flame*, 159(9) :2829–2840, 2012.
- [GM12b] V. Giovangigli and L. Matuszewski. Supercritical fluid thermody-namics from equations of state. *Physica D : Nonlinear Phenomena*, 241(6) :649–670, 2012.

- [GMD11] V. Giovangigli, L. Matuszewski, and F. Dupoirieux. Detailed modeling of planar transcritical  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$  flames. *Combustion Theory and Modelling*, 15(2) :141–182, 2011.
- [GO09] F. Grisch and M. Orain. Role of planar laser-induced fluorescence in combustion research. *Aerospace Lab (1)*, 2009.
- [GS87] V. Giovangigli and M.D. Smooke. Extinction of strained premixed laminar flames with complex chemistry. *Combustion Science and Technology*, 53(1) :23–49, 1987.
- [GS89] V. Giovangigli and M.D. Smooke. Adaptive continuation algorithms with application to combustion problems. *Applied Numerical Mathematics*, 5(4) :305–331, 1989.
- [GS93] V. Giovangigli and M.D. Smooke. Application of continuation methods to plane premixed laminar flames. *Combustion Science and Technology*, 87(1-6) :241–256, 1993.
- [GVLB01] P. Gicquel, L. Vingert, L. Lecourt, and M. Barat. Etudes expérimentales des sprays cryogéniques en combustion dans des conditions sub-et supercritiques. *Proceedings Combustion dans les moteurs fusées*, pages 359–369, 2001.
- [HB00] K. Harstad and J. Bellan. An all-pressure fluid drop model applied to a binary mixture : heptane in nitrogen. *International Journal of Multiphase Flow*, 26(10) :1675–1706, 2000.
- [HB04] K. Harstad and J. Bellan. High-pressure binary mass diffusion coefficients for combustion applications. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43(2) :645–654, 2004.
- [HMASV+98] W. O H. Mayer, A.H A. Schik, B. Vielle, C. Chauveau, I. G-ogrove, kalp, D. G Talley, and R.D Woodward. Atomization and breakup of cryogenic propellants under high-pressure subcritical and supercritical conditions. *Journal of Propulsion and Power*, 14(5) :835–842, 1998.
- [HN81] C.W. Hirt and B.D. Nichols. Volume of fluid (vof) method for the dynamics of free boundaries. *Journal of Computational physics*, 39(1) :201–225, 1981.
- [HND96] P. Haldenwang, C. Nicoli, and J. Daou. High pressure vaporization of lox droplet crossing the critical conditions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 39(16) :3453–3464, 1996.
- [HOG+06] M. Habiballah, M. Orain, F. Grisch, L. Vingert, and P. Gicquel. Experimental studies of high-pressure cryogenic flames on the mascotte facility. *Combustion Science and Technology*, 178(1-3) :101–128, 2006.
- [Hop98] E.J. Hopfinger. Liquid jet instability and atomization in a coaxial gas stream. In *Advances in Turbulence VII*, pages 69–78. Springer, 1998.

- 
- [Hop01] E.J. Hopfinger. Atomisation d'un jet liquid par un jet de gaz coaxial : un bilan des connaissances acquises. *Proceedings Combustion dans les moteurs fusées*, pages 34–47, 2001.
- [HSDC15] L. Hakim, T. Schmitt, S. Ducruix, and S. Candel. Dynamics of a transcritical coaxial flame under a high-frequency transverse acoustic forcing : Influence of the modulation frequency on the flame response. *Combustion and Flame*, 162(10) :3482–3502, 2015.
- [HSY91] KC. Hsieh, J-S. Shuen, and V. Yang. Droplet vaporization in high-pressure environments i : near critical conditions. *Combustion Science and Technology*, 76(1-3) :111–132, 1991.
- [HU73] N. Hayakawa and T.E. Unny. The laminar boundary layer between parallel streams of nonhomogeneous immiscible fluids. *Journal of Applied Mechanics*, 40(2) :343–346, 1973.
- [HVTV96] M. Habiballah, L. Vingert, J.C. Traineau, and P. Vuillermoz. Mascotte : A test bench for cryogenic combustion research. In *47th International Astronautical Congress*, Beijing, 1996.
- [ILKW95] H.G. Im, C.K. Law, J.S. Kim, and F.A. Williams. Response of counterflow diffusion flames to oscillating strain rates. *Combustion and Flame*, 100(1) :21–30, 1995.
- [Ill49] C.R. Illingworth. Steady flow in the laminar boundary layer of a gas. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 199, pages 533–558. The Royal Society, 1949.
- [Jam05] D. Jamet. Diffuse interface models in fluid mechanics. <http://pmc.polytechnique.fr/mp/GDR/docu/Jamet.pdf>, 2005.
- [JF85] M. L Japas and E.U. Franck. High pressure phase equilibria and pvt-data of the water-oxygen system including water-air to 673 k and 250 mpa. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 89(12) :1268–1275, 1985.
- [JLCD01] D. Jamet, O. Lebaigue, N. Coutris, and J. M. Delhaye. The second gradient method for the direct numerical simulation of liquid-vapor flows with phase change. *Journal of Computational Physics*, 169 :624–651, 2001.
- [JTS<sup>+</sup>00] M. Juniper, A. Tripathi, P. Scouffaire, J.-C. Rolon, and S. Candel. Structure of cryogenic flames at elevated pressures. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28(1) :1103–1109, 2000.
- [Jun01] M. Juniper. Structure and stabilization of cryogenic spray flames, 2001.
- [Kei87] J. Keizer. *Statistical thermodynamics of nonequilibrium processes*. Springer-Verlag, New-York, 1987.
-

- [KG94] C. A. Kennedy and T. B. Gatski. Self-similar supersonic variable-density shear layers in binary systems. *Physics of Fluids (1994-present)*, 6(2) :662–673, 1994.
- [KH98] W. W Koschel and O.J. Haidn. P8 :the new french/german test facility for h2o2 high pressure rocket engine combustion research. *International journal of hydrogen energy*, 23(8) :683–694, 1998.
- [KMB<sup>+</sup>01] AK. Kapila, R. Menikoff, JB. Bdzil, SF. Son, and D. S. Stewart. Two-phase modeling of deflagration-to-detonation transition in granular materials : Reduced equations. *Physics of Fluids (1994-present)*, 13(10) :3002–3024, 2001.
- [KMT84] V.I. Kurochkin, S.F. Makarenko, and G.A. Tirsksii. Transport coefficients and the onsager relations in the kinetic theory of dense gas mixtures. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 25(2) :218–225, 1984.
- [Kor01] D.J. Korteweg. Sur la forme que prennent les équations du mouvement des fluides si l’on tient compte des forces capillaires causées par des variations de densité considérables mais continues et sur la théorie de la capillarité dans l’hypothese d’une variation continue de la densité. *Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, 6(1) :6, 1901.
- [KP91] G.P. Klaassen and W.R. Peltier. The influence of stratification on secondary instability in free shear layers. *Journal of Fluid Mechanics*, 227 :71–106, 1991.
- [KR95] D.B. Kothe and W.J. Rider. Comments on modeling interfacial flows with volume-of-fluid methods. 1995.
- [LDF07] A. Leahy-Dios and A. Firoozabadi. Unified model for nonideal multicomponent molecular diffusion coefficients. *AIChE journal*, 53(11) :2932–2939, 2007.
- [LDM07] H. Lin, YY. Duan, and Q. Min. Gradient thory modeling of surface tension for pure fluid and binary mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 254 :75–90, 2007.
- [LDV01] B. Legrand, P. Durand, and P. Vuillermoz. Test case rcm-3 using cps. In *2nd International Workshop Rocket Combustion Modeling*, 2001.
- [Lee53] L. Lees. On the boundary-layer equations in hypersonic flow and their approximate solutions. *Journal of the Aeronautical Sciences (Institute of the Aeronautical Sciences)*, 20(2), 1953.
- [Lev52] S. Levy. Heat transfer to constant-property laminar boundary-layer flows with power-function free-stream velocity and wall-temperature variation. *Journal of the Aeronautical Sciences (Institute of the Aeronautical Sciences)*, 19(5) :341–348, 1952.

- [LLn83] P.A. Libby and F.A. Liñ' n, A.and Williams. Strained premixed laminar flames with nonunity lewis numbers. *Combustion Science and Technology*, 34(1-6) :257–293, 1983.
- [LM05] P. J. Linstrom and W. G. Mallard, editors. *NIST Chemistry Web-Book, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, June 2005.
- [LMMS04] O. Le Métayer, J. Massoni, and R. Saurel. Elaboration des lois d'état d'un liquide et de sa vapeur pour les modèles d'écoulements diphasiques. *International Journal of Thermal Sciences*, 43(3) :265–276, 2004.
- [LMRO15] G. Lacaze, A. Misdariis, A. Ruiz, and J.C. Oefelein. Analysis of high-pressure diesel fuel injection processes using les with real-fluid thermodynamics and transport. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(2) :1603–1611, 2015.
- [LMSN14] S. Le Martelot, R. Saurel, and B. Nkonga. Towards the direct numerical simulation of nucleate boiling flows. *International Journal of Multiphase Flow*, 66 :62–78, 2014.
- [LMYH07] P. Lafon, H.a Meng, V. Yang, and M. Habiballah. Vaporization of liquid oxygen (lox) droplets in hydrogen and water environments under sub-and super-critical conditions. *Combustion Science and Technology*, 180(1) :1–26, 2007.
- [LN55] T-Y. Li and H.T. Nagamatsu. Similar solutions of compressible boundary layer equations. *J. Aeronaut. Sci*, 22 :607–616, 1955.
- [LNS<sup>+</sup>94] B. Lafaurie, C. Nardone, R. Scardovelli, S. Zaleski, and G. Zanetti. Modelling merging and fragmentation in multiphase flows with surfer. *Journal of Computational Physics*, 113(1) :134–147, 1994.
- [LO12] G. Lacaze and J.C. Oefelein. A non-premixed combustion model based on flame structure analysis at supercritical pressures. *Combustion and Flame*, 159(6) :2087–2103, 2012.
- [LS03] J.G. Lee and D.A. Santavicca. Experimental diagnostics for the study of combustion instabilities in lean premixed combustors. *Journal of propulsion and power*, 19(5) :735–750, 2003.
- [LTMG15] C. Le Touze, A. Murrone, and H. Guillard. Multislope muscl method for general unstructured meshes. *Journal of Computational Physics*, 284 :389–418, 2015.
- [LW82] P.A. Libby and F.A. Williams. Structure of laminar flamelets in premixed turbulent flames. *Combustion and Flame*, 44(1) :287–303, 1982.
- [LW83] P.A. Libby and F.A. Williams. Strained premixed laminar flames under nonadiabatic conditions. *Combustion Science and Technology*, 31(1-2) :1–42, 1983.



- [LW84] P.A. Libby and F.A. Williams. Strained premixed laminar flames with two reaction zones. *Combustion Science and Technology*, 37(5-6) :221–252, 1984.
- [Mar10] M.R. Marcelin. Sur la mécanique des phénomènes irréversibles. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 5 :1052–1055, 1910.
- [Mat11] L. Matuszewski. *Modélisation et simulation numérique des phénomènes de combustion en régime supercritique*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2011.
- [MDSC09] Y. Méry, S. Ducruix, P. Scoufflaire, and S. Candel. Injection coupling with high amplitude transverse modes : Experimentation and simulation. *Comptes Rendus Mécanique*, 337(6) :426–437, 2009.
- [Mei41] J. Meixner. Zur thermodynamik der thermodiffusion. *Annalen der Physik*, 431(5) :333–356, 1941.
- [Mei43] J. Meixner. Zur thermodynamik der irreversiblen prozesse in gasen mit chemisch reagierenden, dissoziierenden und anregbaren komponenten. *Annalen der Physik*, 435(4) :244–270, 1943.
- [MHS<sup>+</sup>13] Y. Méry, L. Hakim, P. Scoufflaire, L. Vingert, S. Ducruix, and S. Candel. Experimental investigation of cryogenic flame dynamics under transverse acoustic modulations. *Comptes Rendus Mécanique*, 341(1) :100–109, 2013.
- [MSMO06] S. Matsuyama, J. Shinjo, Y. Mizobuchi, and S. Ogawa. A numerical investigation on shear coaxial lox-gh 2 jet flame at supercritical pressure. *AIAA Paper*, 761 :2006, 2006.
- [MSOM10] S. Matsuyama, J. Shinjo, S. Ogawa, and Y. Mizobuchi. Large eddy simulation of high-frequency combustion instability of supercritical lox/gh 2 flame. In *46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, page 6567, 2010.
- [MSSS96] W. Mayer, A. Schik, C. Schweitzer, and M. Schaffler. Injection and mixing processes in high pressure lox/gh2 rocket combustors. *AIAA paper*, (96-2620) :13–15, 1996.
- [Mur03] A. Murrone. *Modèles bi-fluides à six et sept équations pour les écoulements diphasiques à faible nombre de Mach*. PhD thesis, Université de Provence-Aix-Marseille I, 2003.
- [MV01] P. Marmottant and E. Villermaux. Mécanismes d'atomisation primaire dans les jet coaxiaux. *Proceedings Combustion dans les moteurs fusées*, pages 51–66, 2001.
- [MV04] P. Marmottant and E. Villermaux. On spray formation. *Journal of fluid mechanics*, 498 :73–111, 2004.
- [ND99] F. Nicoud and F. Ducros. Subgrid-scale stress modelling based on the square of the velocity gradient tensor. *Flow, turbulence and Combustion*, 62(3) :183–200, 1999.

- 
- [NHD96] C. Nicoli, P. Haldenwang, and J. Daou. Substitute mixtures for lox droplet vaporization study. *Combustion Science and Technology*, 112(1) :55–74, 1996.
- [OB02] N.A. Okong’o and J. Bellan. Direct numerical simulation of a transitional supercritical binary mixing layer : heptane and nitrogen. *Journal of Fluid Mechanics*, 464 :1–34, 2002.
- [OCCS<sup>+</sup>04] M. Ò Conaire, H.J. Curran, J.M. Simmie, W.J. Pitz, and C.K. Westbrook. A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation. *International Journal of Chemical Kinetics*, 36(11) :603–622, 2004.
- [Oef06] J.C. Oefelein. Mixing and combustion of cryogenic oxygen-hydrogen shear-coaxial jet flames at supercritical pressure. *Combustion Science and Technology*, 178(1-3) :229–252, 2006.
- [OSB<sup>+</sup>06] M. Oschwald, J.J. Smith, R. Branam, J. Hussong, A. Schik, B. Chehroudi, and D. Talley. Injection of fluids into supercritical environments. *Combustion Science and Technology*, 178(1-3) :49–100, 2006.
- [PDC08] L. Pons, N. Darabiha, and S. Candel. Pressure effects on nonpremixed strained flames. *Combustion and Flame*, 152(1) :218–229, 2008.
- [PDC<sup>+</sup>09a] L. Pons, N. Darabiha, S. Candel, G. Ribert, and V. Yang. Mass transfer and combustion in transcritical non-premixed counterflows. *Combustion Theory and Modelling*, 13(1) :57–81, 2009.
- [PDC<sup>+</sup>09b] L. Pons, N. Darabiha, S. Candel, T. Schmitt, and B. Cuenot. The structure of multidimensional strained flames under transcritical conditions. *Comptes Rendus Mecanique*, 337(6) :517–527, 2009.
- [PLdA98] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, and E.G. de Azevedo. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Pearson Education, 1998.
- [Pow88] E.A. Powell. Simulation of water vapor condensation on lox droplet surface using liquid nitrogen. *NASA/ASEE Summer Faculty Fellowship Program*, NGT 01-002-099, N89-21726 14-99, 1988.
- [PP09] M. M Poschner and M. Pfitzner. Cfd-simulation of the injection and combustion of lox and h2 at supercritical pressures. In *Proceedings of the European Combustion Meeting*, volume 2010, 2009.
- [PR76] D.-Y. Peng and D.B. Robinson. A new two-constant equation of state. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1) :59–64, 1976.
- [Pri47] I. Prigogine. *Étude thermodynamique des phénomènes irréversibles*. Dunod, 1947.
- [Pri67] I. Prigogine. Introduction to thermodynamics of irreversible processes. *New York : Interscience, 1967, 3rd ed.*, 1, 1967.
- [PV05] T. Poinso and D. Veynante. *Theoretical and numerical combustion*. RT Edwards, Inc., 2005.
-

- [RCSP11] A. Ruiz, B. Cuenot, L. Selle, and T. Poinso. The flame structure of a turbulent supercritical hydrogen/oxygen flow behind a splitter plate. *47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, 2011.
- [RDSC08] F. Richecoeur, S. Ducruix, P. Scoufflaire, and S. Candel. Experimental investigation of high-frequency combustion instabilities in liquid rocket engine. *Acta Astronautica*, 62(1) :18–27, 2008.
- [RK49] O. Redlich and J.N.S. Kwong. On the thermodynamics of solutions. v. an equation of state. fugacities of gaseous solutions. *Chemical reviews*, 44(1) :233–244, 1949.
- [Row82] B. Rowlinson, J.S. nand Widom. *Molecular theory of capillarity*. Dover Puvlication, Mineola, 1982.
- [RPP87] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, and B.E. Poling. The properties of gases and liquids. 1987.
- [RSDC06] F. Richecoeur, P. Scoufflaire, S. Ducruix, and S. Candel. High-frequency transverse acoustic coupling in a multiple-injector cryogenic combustor. *Journal of Propulsion and Power*, 22(4) :790–799, 2006.
- [Rui12] A. Ruiz. *Unsteady Numerical Simulations of Transcritical Turbulent Combustion in Liquid Rocket Engines*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT, 2012.
- [RZY<sup>+</sup>08] G. Ribert, N. Zong, V. Yang, L. Pons, N. Darabiha, and S. Candel. Counterflow diffusion flames of general fluids : Oxygen/hydrogen mixtures. *Combustion and Flame*, 154(3) :319–330, 2008.
- [SA94] D.M. Snider and M.J. Andrews. Rayleigh–taylor and shear driven mixing with an unstable thermal stratification. *Physics of Fluids (1994-present)*, 6(10) :3324–3334, 1994.
- [SA99] R. Saurel and R. Abgrall. A multiphase godunov method for compressible multifluid and multiphase flows. *Journal of Computational Physics*, 150(2) :425–467, 1999.
- [SBF93] A.M. Saur, F. Behrendt, and E.U. Franck. Calculation of high pressure counterflow diffusion flames up to 3000 bar. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 97(7) :900–907, 1993.
- [SC78] W.B. Streett and J.C.G. Calado. Liquid-vapour equilibrium for hydrogen+ nitrogen at temperatures from 63 to 110 k and pressures to 57 mpa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 10(11) :1089–1100, 1978.
- [Sep96] P. Seppecher. Moving contact lines in the cahn-hilliard theory. *International journal of engineering science*, 34(9) :977–992, 1996.
- [Set99] J.A. Sethian. *Level set methods and fast marching methods : evolving interfaces in computational geometry, fluid mechanics, computer vi-*

- 
- sion, and materials science*, volume 3. Cambridge university press, 1999.
- [SFSO98] M. Sussman, E. Fatemi, P. Smereka, and S. Osher. An improved level set method for incompressible two-phase flows. *Computers and Fluids*, 27(5) :663–680, 1998.
- [Sha48] C.E. Shannon. A mathematical theory of communication. *The Bell System Technical Journal*, 27 :379–423, 1948.
- [Sha84] D.H. Sharp. An overview of rayleigh-taylor instability. *Physica D : Nonlinear Phenomena*, 12(1) :3–18, 1984.
- [SHP<sup>+</sup>95] H.J. Sternfeld, O.J. Haidn, B. Potier, P. Vuillermoz, and M. Popp. International cooperation on hydrogenoxygen high pressure combustion. *Acta Astronautica*, 37 :487–496, 1995.
- [Shy98] K.M. Shyue. An efficient shock-capturing algorithm for compressible multicomponent problems. *Journal of Computational Physics*, 142(1) :208–242, 1998.
- [Sma63] J. Smagorinsky. General circulation experiments with the primitive equations : I. the basic experiment\*. *Monthly weather review*, 91(3) :99–164, 1963.
- [SMBC11] T. Schmitt, Y. Méry, M. Boileau, and S. Candel. Large-eddy simulation of oxygen/methane flames under transcritical conditions. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(1) :1383–1390, 2011.
- [Smo86] M.D. Smooke. Use of adaptive methods in premixed combustion. *AIChE journal*, 32(8) :1233–1241, 1986.
- [Soa72] G. Soave. Equilibrium constants from a modified redlich-kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27(6) :1197–1203, 1972.
- [SOBH07] L.C. Selle, N.A. Okong’o, J. Bellan, and K.G. Harstad. Modelling of subgrid-scale phenomena in supercritical transitional mixing layers : an a priori study. *Journal of Fluid Mechanics*, 593 :57–91, 2007.
- [SPA08] R. Saurel, F. Petitpas, and R. Abgrall. Modelling phase transition in metastable liquids : application to cavitating and flashing flows. *Journal of Fluid Mechanics*, 607 :313–350, 2008.
- [SPB09] R. Saurel, F. Petitpas, and R. A. Berry. Simple and efficient relaxation methods for interfaces separating compressible fluids, cavitating flows and shocks in multiphase mixtures. *Journal of Computational Physics*, 228(5) :1678–1712, 2009.
- [SRLC12] T. Schmitt, J. Rodriguez, I.A. Leyva, and S. Candel. Experiments and numerical simulation of mixing under supercritical conditions. *Physics of Fluids (1994-present)*, 24(5) :055104, 2012.
- [SS86] Y. Saad and M.H. Schultz. Gmres : A generalized minimal residual algorithm for solving nonsymmetric linear systems. *SIAM Journal on scientific and statistical computing*, 7(3) :856–869, 1986.
-

- [SSCR05] G. Singla, P. Scoufflaire, S. Candel, and J.-C. Rolon. Transcritical oxygen/transcritical or supercritical methane combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30 :2921–2928 Part 2, 2005.
- [SSO94] M. Sussman, P. Smereka, and S. Osher. A level set approach for computing solutions to incompressible two-phase flow. *Journal of Computational physics*, 114(1) :146–159, 1994.
- [SSRC06] G. Singla, P. Scoufflaire, J.-C. Rolon, and S. Candel. Planar laser-induced fluorescence of oh in high-pressure cryogenic lox/gh 2 jet flames. *Combustion and Flame*, 144(1) :151–169, 2006.
- [SSRC07] G. Singla, P. Scoufflaire, J.-C. Rolon, and S. Candel. Flame stabilization in high pressure LOx/GH(2) and GCH(4) combustion. *PROCEEDINGS OF THE COMBUSTION INSTITUTE*, Volume : 31(31) :Pages : 2215–2222, 2007.
- [SSRC10] T. Schmitt, L. Selle, A. Ruiz, and B. Cuenot. Large-eddy simulation of supercritical-pressure round jets. *AIAA journal*, 48(9) :2133–2144, 2010.
- [Ste49] Ko. Stewartson. Correlated incompressible and compressible boundary layers. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 200, pages 84–100. The Royal Society, 1949.
- [Tak74] S. Takahashi. Preparation of a generalized chart for the diffusion coefficients of gases at high pressures. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 7(6) :417–420, 1974.
- [TBE<sup>+</sup>01] G. Tryggvason, B. Bunner, A. Esmaeeli, D. Juric, N. Al-Rawahi, W. Tauber, J. Han, S. Nas, and Y.-J. Jan. A front-tracking method for the computations of multiphase flow. *Journal of Computational Physics*, 169(2) :708 – 759, 2001.
- [TR59] L. Ting and C.J. Ruger. A note on mixing of 2 parallel subsonic streams. *Journal of Mathematics and Physics*, 38 :153, 1959.
- [TR67] L. Ting and C.J. Ruger. A note on mixing of 2 parallel subsonic streams. *Journal of Mathematics and Physics*, 46(3) :343, 1967.
- [TSS94] E.F. Toro, M. Spruce, and W. Speares. Restoration of the contact surface in the hll-riemann solver. *Shock Waves*, 4 :25–34, 1994.
- [UH74] T.E. Unny and N. Hayakawa. Boundary conditions for the turbulent mixing layer between two parallel streams. *Journal of Applied Mechanics*, 41(1) :25–28, 1974.
- [UT92] S. O. Unverdi and G. Tryggvason. A front-tracking method for viscous, incompressible, multi-fluid flows. *Journal of Computational Physics*, 100(1) :25–37, 1992.
- [VBE73a] H. Van Beijeren and M.H. Ernst. The modified enskog equation. *Physica*, 68(3) :437–456, 1973.

- 
- [VBE73b] H. Van Beijeren and M.H. Ernst. The modified enskog equation for mixtures. *Physica*, 70(2) :225–242, 1973.
- [vdW73] J.D. van der Waals. *Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistoftoestand*. PhD thesis, Leiden, 1873.
- [vdW95] J.D. van der Waals. Thermodynamique de la capillarité dans l’hypothèse d’une variation continue de densité. *Archives Néerlandaises*, 28 :121–209, 1895.
- [VHG<sup>+</sup>98] L. Vingert, M. Habiballah, P. Gicquel, E. Brisson, S. Candel, G. Herding, R. Snyder, P. Scouflaire, J.-C. Rolon, D. Stepowski, et al. Optical diagnostics for cryogenic liquid propellants combustion. In *AGARD conference proceedings*, pages 44–1. AGARD, 1998.
- [VHT99] L. Vingert, M. Habiballah, and J.C. Traineau. Mascotte, a research test facility for high pressure combustion of cryogenic propellants. In *12th European Aerospace Conference, 3rd European Conference on Space Transportation Systems*, Paris, 1999.
- [VHVZ00] L. Vingert, M. Habiballah, P. Vuillermoz, and S. Zurbach. Mascotte, a test facility for cryogenic combustion research at high pressure. In *51st International Astronautical Congress*, Rio de Janeiro, 2000.
- [Vil98] E. Villiermaux. Mixing and spray formation in coaxial jets. *Journal of propulsion and power*, 14(5) :807–817, 1998.
- [VKS80] P.H. Van Konynenburg and R.L. Scott. Critical lines and phase equilibria in binary van der waals mixtures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 298(1442) :495–540, 1980.
- [VR00] E. Villiermaux and H. Rehab. Mixing in coaxial jets. *Journal of Fluid Mechanics*, 425 :161–185, 2000.
- [VV02] D. Veynante and L. Vervisch. Turbulent combustion modeling. *Progress in energy and combustion science*, 28(3) :193–266, 2002.
- [WF05] H. Weingärtner and E.U. Franck. Supercritical water as a solvent. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(18) :2672–2692, 2005.
- [Wil64] G.M. Wilson. Vapor-liquid equilibria, correlation by means of a modified redlich-kwong equation of state. In *Advances in Cryogenic Engineering*, pages 168–176. Springer, 1964.
- [Yan00] V. Yang. Modeling of supercritical vaporization, mixing, and combustion processes in liquid-fueled propulsion systems. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28(1) :925–942, 2000.
- [You84] D.L. Youngs. Numerical simulation of turbulent mixing by rayleigh-taylor instability. *Physica D : Nonlinear Phenomena*, 12(1) :32–44, 1984.
- [You89] D.L. Youngs. Modelling turbulent mixing by rayleigh-taylor instability. *Physica D : Nonlinear Phenomena*, 37(1) :270–287, 1989.
-

- [YS94] V. Yang and J-S. Shuen. Vaporization of liquid oxygen (lox) droplets in supercritical hydrogen environments. *Combustion Science and Technology*, 97(4-6) :247–270, 1994.
- [YTDR01] Y.N. Young, H. Tufo, A. Dubey, and R. Rosner. On the miscible rayleigh-taylor instability : two and three dimensions. *Journal of Fluid Mechanics*, 447(1) :377–408, 2001.
- [ZY06] N. Zong and V. Yang. Cryogenic fluid jets and mixing layers in transcritical and supercritical environments. *Combustion Science and Technology*, 178(1-3) :193–227, 2006.

# Table des figures

I.1	Représentation dans l'espace $(V, T, P)$ . . . . .	10
I.2	Diagramme des phases de l'oxygène à partir des données du NIST. .	11
I.3	Exemples de fonctions $v \mapsto P$ obtenues avec une équation cubique .	22
I.4	Exemple d'entropie. . . . .	31
I.5	Fractions d'hydrogène des phases à l'équilibre à 83,15 K et 99,82 K.	34
I.6	Courbe de saturation pour l'oxygène pur. . . . .	35
I.7	Limite de stabilité, courbe de rosée et d'ébullition de l'oxygène pur.	36
I.8	Évolution des pressions critiques mécaniques d'un mélange figé. . .	37
I.9	Évolution des pressions critiques mécaniques d'un mélange figé. . .	37
I.10	Limite de stabilité oxygène-eau. . . . .	38
I.11	Topologie 1 : $P > P_{c,H_2O}$ . . . . .	39
I.12	Topologie 2 : $P_{c,H_2O} > P > P_{c,O_2}$ . . . . .	40
I.13	Topologie 3 : $P_{O_2} > P$ . . . . .	41
I.14	Équilibres oxygène-eau à 260 bar. . . . .	42
I.15	Équilibres oxygène-eau à 260 bar. . . . .	43
I.16	Équilibres oxygène-eau à 60 bar. . . . .	43
I.17	Équilibres oxygène-eau à 60 bar. . . . .	44
I.18	Équilibres oxygène-eau à 60 bar. . . . .	44
I.19	Équilibres oxygène-eau à 45 bar. . . . .	45
I.20	Équilibres oxygène-eau à 45 bar. . . . .	46
I.21	Équilibres oxygène-eau à 45 bar. . . . .	46
I.22	Équilibres oxygène-eau métastable à 52 bar. . . . .	47
I.23	Diagramme oxygène-eau au voisinage du point critique de l'oxygène.	48
I.24	Classification des équilibres binaires . . . . .	49
I.25	Évolution des équilibres de type I et de type Ia . . . . .	49
I.26	Évolution des équilibres de type II et de type III . . . . .	50
I.27	Diagramme $(T, P)$ oxygène-eau. . . . .	50
I.28	Diagramme $(x_{H_2O}, P)$ oxygène-eau. . . . .	51
I.29	Mélange de deux réacteurs homogènes. . . . .	51
I.30	Profils de pression et de variation de température. . . . .	52
I.31	Variation maximale de pression. . . . .	53
I.32	Variation maximale de pression . . . . .	53
II.1	Schéma de principe d'une couche de mélange. . . . .	74
II.2	Couche de mélange $H_2 - N_2$ : $P = 100$ atm. . . . .	78



II.3	Couche de mélange $H_2 - N_2$ : $P = 100$ atm, $T = 160$ K. . . . .	79
II.4	Couche de mélange $H_2 - N_2$ : $P = 100$ atm, $T = 122$ K. . . . .	79
II.5	Couche de mélange $H_2 - N_2$ : trajectoires à 100 atm. . . . .	80
II.6	Couche de mélange $H_2 - O_2$ : trajectoires à 100 bar. . . . .	82
II.7	Couche de mélange $H_2 - O_2$ : $P = 100$ bar, $T = 155$ K. . . . .	82
II.8	Couche de mélange $H_2 - O_2$ : $P = 100$ bar, $T = 155$ K. . . . .	82
II.9	Couche de mélange $H_2 - O_2$ : trajectoires à 60 bar. . . . .	83
II.10	Couche de mélange $H_2 - O_2$ : $P = 60$ bar, $T = 160$ K. . . . .	84
II.11	Couche de mélange $H_2 - O_2$ : $P = 60$ bar, $T = 160$ K. . . . .	84
II.12	Couche de mélange $H_2 - O_2$ : Zoom trajectoires à 60 bar. . . . .	85
II.13	Grille décalée utilisée pour la couche de mélange bidimensionnelle. .	86
II.14	Fraction molaire d'hydrogène avec la diffusion classique. . . . .	87
II.15	Fraction molaire d'hydrogène avec la diffusion non idéale. . . . .	88
II.16	Fraction molaire d'hydrogène en fonction de l'abscisse radiale. . . .	88
II.17	Fraction molaire d'hydrogène en fonction de l'abscisse autosimilaire.	89
III.1	Paramètre de capillarité physique de l'oxygène. . . . .	103
IV.1	Structure étirée bidimensionnelle . . . . .	118
IV.2	Répartition des données aux points et aux demi-points. . . . .	120
IV.3	Interface $O_2 - O_2$ : profils de densité à 52,5 bar. . . . .	124
IV.4	Interface $O_2 - O_2$ : profils de pression à 52,5 bar. . . . .	124
IV.5	Interface $O_2 - O_2$ : profils de température à 52,5 bar. . . . .	125
IV.6	Interface $O_2 - O_2$ : profils de densité à 20 bar. . . . .	125
IV.7	Interface $O_2 - O_2$ : profils de pression à 20 bar. . . . .	126
IV.8	Interface $O_2 - O_2$ : profils de température à 20 bar. . . . .	126
IV.9	Interface $O_2 - O_2$ : trajectoire $(\rho, P)$ à 20 bar. . . . .	127
IV.10	Interface $O_2 - O_2$ : profils de densité. . . . .	128
IV.11	Interface $O_2 - O_2$ : profils de température. . . . .	128
IV.12	Interface $O_2 - O_2$ : trajectoires dans le diagramme $(\rho, T)$ . . . . .	129
IV.13	Interface $O_2 - O_2$ : trajectoires dans le diagramme $(\rho, P)$ . . . . .	129
IV.14	Interface $O_2 - O_2$ : évolution de l'épaisseur de mélange. . . . .	130
IV.15	Interface $O_2 - O_2$ : étirement et paramètre de capillarité. . . . .	131
IV.16	Interface $O_2 - H_2O$ à 260 bar : profils de température. . . . .	132
IV.17	Interface $O_2 - H_2O$ à 260 bar : profils de fraction molaire. . . . .	133
IV.18	Interface $O_2 - H_2O$ à 260 bar : profils de densité. . . . .	133
IV.19	Interface $O_2 - H_2O$ à 260 bar : trajectoires $(X_{H_2O}, T)$ . . . . .	134
IV.20	Interface $O_2 - H_2O$ à 260 bar : trajectoires $(X_{H_2O}, P)$ . . . . .	134
IV.21	Interface $O_2 - O_2/H_2O$ : profils de température. . . . .	136
IV.22	Interface $O_2 - O_2/H_2O$ : profils de fraction molaire d'eau. . . . .	136
IV.23	Interface $O_2 - O_2/H_2O$ : profils de $\gamma_{12}$ . . . . .	137
IV.24	Interface $O_2 - O_2/H_2O$ : trajectoire $(v, X_{H_2O})$ à 80 bar. . . . .	137
IV.25	Interface $O_2 - O_2/H_2O$ : trajectoire $(v, X_{H_2O})$ à 60 bar. . . . .	138
IV.26	Interface $O_2 - O_2/H_2O$ : condensation de l'eau. . . . .	139
IV.27	Interface $O_2 - O_2/H_2O$ : trajectoires $(v, X_{H_2O})$ à 60 bar . . . . .	140

IV.28	Interface $O_2 - O_2/H_2O$ : trajectoires $(v, X_{H_2O})$ à 45 bar . . . . .	141
IV.29	Interface $O_2 - O_2/H_2O$ : profils de fraction molaire d'eau à 45 bar. . . . .	141
IV.30	Flamme étirée à 60 bar : profils de masse volumique et de température. . . . .	144
IV.31	Flamme étirée à 60 bar : profils des espèces. . . . .	144
IV.32	Flamme étirée à 45 bar : profils de masse volumique et de température. . . . .	145
IV.33	Flamme étirée à 45 bar : profils des espèces. . . . .	145
IV.34	Flamme étirée : évolution du critère $\partial_\rho P$ avec la pression. . . . .	146
IV.35	Flamme étirée : évolution de l'enthalpie spécifique de l'eau. . . . .	147
IV.36	Flamme étirée : profils de masse volumique. . . . .	147
IV.37	Flamme étirée : profils de de masse volumique. . . . .	148
IV.38	Flamme étirée : trajectoires $(\rho, T)$ . . . . .	148
IV.39	Flamme étirée : trajectoires $(\rho, P)$ . . . . .	149
IV.40	Flamme étirée : influence de la condensation à 60 bar. . . . .	150
IV.41	Flamme étirée : influence de la condensation à 45 bar. . . . .	150
IV.42	Flamme étirée : évolution de l'épaisseur de transition. . . . .	152
IV.43	Flamme étirée : évolution de l'épaisseur de transition. . . . .	152
V.1	Résumé des relaxations en pression et en température . . . . .	168
V.2	Schéma de principe du multifluide. . . . .	171
V.3	Exemple de fonction $\phi$ . . . . .	174
V.4	Comparaison des densités d'un mélange multifluide. . . . .	174
V.5	Profils de masse volumique et de température. . . . .	175
V.6	Profils des fractions molaires des espèces. . . . .	176
V.7	Répartition de la masse d'oxygène. . . . .	176
V.8	Comparaison de la masse volumique multi et monofluide. . . . .	177
V.9	Comparaison de la température multi et monofluide. . . . .	177
V.10	Comparaison des trajectoires $(T, \rho)$ . . . . .	178
VI.1	Banc MASCOTTE V03. . . . .	188
VI.2	Schéma de principe du rétroéclairage. . . . .	190
VI.3	Schéma de principe de l'ombroscopie. . . . .	190
VI.4	Schéma de principe de la nappe laser. . . . .	192
VI.5	Évolution du régime d'injection en fonction de la pression. . . . .	194
VI.6	Visualisation du jet dense d'oxygène par rétroéclairage. . . . .	195
VI.7	Interface entre l'oxygène dense et la flamme. . . . .	195
VI.8	Évolution du régime d'injection en fonction de la pression. . . . .	196
VI.9	Images obtenues par PLIF-OH au niveau de la lèvre de l'injecteur. . . . .	197
VI.10	Transformée d'Abel du champ moyen de chimiluminescence OH. . . . .	197
VI.11	Évolution du régime d'injection en fonction de la pression. . . . .	198
VI.12	Spectre d'énergie de la turbulence homogène isotrope. . . . .	200
VI.13	Les différents régimes de combustion. . . . .	206
VI.14	Boîtier MASCOTTE HP complet avec divergent . . . . .	209
VI.15	Géométrie de l'injecteur coaxial . . . . .	210
VI.16	Coupe médiane du maillage utilisé. . . . .	211
VI.17	Champ instantané de la vitesse axiale dans un plan de coupe. . . . .	213

VI.18	Évolution de la pression sur l'entrée d'oxygène et d'hydrogène . . .	214
VI.19	Transformée de Fourier du signal de pression de l'entrée d'oxygène .	214
VI.20	Répartition de la la fraction massique de l'oxygène. . . . .	216
VI.21	Comparaison de la masse volumique moyenne du mélange. . . . .	216
VI.22	Champ instantané de la fraction volumique. . . . .	217
VI.23	Comparaison des jets denses expérimental et numérique . . . . .	217
VI.24	Rayon moyen du dard dense. . . . .	218
VI.25	Champ instantané de la masse volumique. . . . .	218
VI.26	Évolution des instabilités longitudinales. . . . .	219
VI.27	Évolution des instabilités azimutales. . . . .	221
VI.28	Champ instantané de la température. . . . .	222
VI.29	Iso surface de température $T= 1500$ K. . . . .	222
VI.30	Scatter-plot des fractions massiques. . . . .	223
VI.31	Comparaison des visualisations de chimiluminescence OH . . . . .	224
VI.32	Rendu instantané de la production de OH . . . . .	225

# Liste des symboles

$\epsilon_{ij}$	Profondeur du puits de potentiel entre deux molécules d'espèce $i$ et $j$
$\hat{\kappa}$	Viscosité volumique
$\mathcal{U}$	Nombre d'états microscopiques réalisant un état macroscopique donné
$\eta$	Viscosité de cisaillement
$\dot{\omega}_i$	Taux de production molaire de la $i$ ème espèce
$\rho$	Masse volumique du fluide
$\sigma_i$	Diamètre moléculaire de l'espèce $i$
$\boldsymbol{\tau}$	Tenseur des contraintes visqueuse
$a$	Pression de cohésion bimassique
$a$	Pression de cohésion
$b$	Covolume massique
$b$	Covolume
$c_{p,i}$	Chaleur spécifique à pression constante de l'espèce $i$
$c_{v,i}$	Chaleur spécifique à volume constant de l'espèce $i$
$\mathcal{E}$	Energie interne du fluide
$e$	Énergie massique interne d'un mélange de fluides
$e_i^{\text{st}}$	Énergie massique de référence aux température et pression standard pour l'espèce $i$ seule
$e_i$	Énergie massique spécifique de la $i$ ème espèce du fluide
$E$	Énergie massique totale
$\mathcal{F}$	Énergie libre du fluide
$f$	Énergie libre massique du fluide
$f_i$	Énergie libre massique spécifique de la $i$ ème espèce du fluide
$\mathcal{G}$	Enthalpie libre du fluide
$g$	Enthalpie libre massique du fluide

$g_i$	Potentiel chimique massique de l'espèce $i$
$\mathcal{H}$	Enthalpie du fluide
$h$	Enthalpie massique du fluide
$h_i^{\text{st}}$	Enthalpie massique de référence aux température et pression standard pour l'espèce $i$ seule
$h_i$	Enthalpie massique spécifique de la $i$ ème espèce du fluide
$I$	Intégrale du paramètre de forme d'une équation d'état cubique
$\mathcal{J}_i$	Flux de diffusion de la $i$ ème espèce
$k_B$	Constante de Boltzmann
$\mathbf{L}$	Matrice de diffusion de Keizer
$\mathcal{M}_i$	Masse de l'espèce $i$
$M_i$	Masse molaire de l'espèce $i$
$\mathcal{N}_A$	Constante d'Avogadro
$\mathbf{n}_k$	Concentration moléculaire de l'espèce $k$
$n^e$	Nombre d'espèces différentes dans le fluide
$n^r$	Nombre de réaction chimique
$P$	Pression du fluide
$\mathbf{\Pi}$	Tenseur symétrique de pression
$\mathcal{Q}$	Flux total de chaleur
$R$	Constante des gaz parfaits
$\mathbf{S}$	Tenseur des déformations
$\mathcal{S}$	Entropie du fluide
$s$	Entropie massique du fluide
$s_i^{\text{st}}$	Entropie massique de référence aux température et pression standard pour l'espèce $i$ seule
$s_i$	Entropie massique spécifique de la $i$ ème espèce du fluide
$T$	Température du fluide
$\mathcal{V}$	Volume du fluide
$\mathbf{v}$	Vitesse du fluide
$V_{ij}$	Potentiel d'interaction entre les molécules de type $i$ et celles de type $j$
$v$	Volume massique d'un mélange de fluides

$v_i$	Volume massique spécifique de la $i$ ème espèce du fluide
$X_i$	Fraction molaire de l'espèce $i$
$Y_i$	Fraction massique de l'espèce $i$